

RÖNTGENOGRAPHISCHE STRUKTURUNTERSUCHUNGEN VON
STICKSTOFFTRIJODID-1-PYRIDIN $\text{NJ}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ UND
METHYL-DIJODAMIN-1/2-PYRIDIN $\text{CH}_3\text{NJ}_2 \cdot 1/2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Detlef Ullrich
aus Berlin

1972

RÖNTGENOGRAPHISCHE STRUKTURUNTERSUCHUNGEN VON
STICKSTOFFTRIJODID-1-PYRIDIN $\text{NJ}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ UND
METHYL-DIJODAMIN-1/2-PYRIDIN $\text{CH}_3\text{NJ}_2 \cdot 1/2 \text{ C}_5\text{H}_5\text{N}$

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Detlef Ullrich
aus Berlin



1. Gutachter: Professor Dr. H. Hartl
 2. Gutachter: Professor Dr. J. Jander
- Tag der mündlichen Prüfung: 22.3.1972



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553616_0046

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Hartl ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. Hartl danke ich sehr herzlich für das Thema, die hilfreiche Unterstützung und die zahlreichen Ratschläge, mit denen er diese Arbeit förderte.

Meinem ehemaligen Professor, Herrn Prof. Dr. J. Jander, möchte ich für die Anregungen und sein Interesse an dieser Arbeit danken.

Inhaltsverzeichnis

Seite

1.	Einleitung	1
2.	Vorbereitende Arbeiten zur Strukturuntersuchung von NJ_3 -Pyridin	2
2.1.	Darstellung für Pulveraufnahmen	2
2.2.	Kristalldaten aus Pulveraufnahmen	2
2.3.	Einkristalldarstellung	3
2.4.	Einkristallaufnahmen	4
2.5.	Messung der Reflexintensitäten	7
2.6.	Zusammenhang zwischen Reflexverlängerung und Kristallfehlordnung	8
2.6.1.	Strukturvorschlag auf Grund von Pulveraufnahmen	10
2.6.2.	Deutung der Reflexverlängerung aus dem Strukturvorschlag	12
3.	Einkristall-Strukturuntersuchung von NJ_3 -Pyridin	13
3.1.	Korrektur der Daten	13
3.2.	Pattersonsynthese	14
3.2.1.	Allgemeine Betrachtung	14
3.2.2.	Lösung des Pattersonogrammes	15
3.3.	Schweratomstrukturberechnung	19
3.4.	Differenzfouriersynthese	21
3.5.	Neuer Datensatz	24
3.6.	Verbesserte Differenzfouriersynthese	24
3.7.	Bestimmung der Lage des Pyridinringes und Verfeinerung der Atomparameter	26
3.7.1.	Ebene Lage des Pyridinringes	26
3.7.2.	Geneigte Lage des Pyridinringes	27
3.7.3.	Parallele Lage der Pyridinringe	28

	Seite
3.7.4. Variable Lage des Pyridinringes	29
3.8. Endgültige Atomparameter	30
3.9. Rest-Differenzfouriersynthese	31
4. Diskussion über die Struktur von $\text{NJ}_3 \cdot \text{Pyridin}$	32
4.1. Strukturbild	32
4.2. Diskussion der Bindungslängen und Bindungswinkel	35
4.2.1. Bindungsverhältnisse innerhalb des Tetraedergerüsts	35
4.2.2. Bindung des Pyridins an das Tetraedergerüst	37
4.2.3. Vergleich mit ähnlichen Charge-Transfer-Komplexen	38
4.3. Erläuterung der Temperaturfaktoren	41
5. Vergleich der angewandten Methoden zur Strukturaufklärung	42
6. Strukturuntersuchung am System CH_3NJ_2 -Pyridin	44
6.1. Darstellung, Analyse und IR-Spektrum eines Pyridinadduktes	44
6.2. Röntgenuntersuchung des $\text{CH}_3\text{NJ}_2 \cdot 1/2$ Pyridin	46
6.2.1. Pulveraufnahmen	46
6.2.2. Einkristallaufnahmen	46
6.2.3. Gitterparameter von $\text{CH}_3\text{NJ}_2 \cdot 1/2$ Pyridin	48
6.2.4. Versuch einer Strukturbestimmung	49
6.2.5. Vorläufige Struktur von $\text{CH}_3\text{NJ}_2 \cdot 1/2$ Pyridin	51
7. Zusammenfassung	53
8. Anhang	55
9. Literaturverzeichnis und Beschreibung der benutzten Rechenprogramme	60

1. Einleitung

Der "Jodstickstoff" $\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3$, der in letzter Zeit vielfach untersucht wurde ^{1,2,3)}, ist der Prototyp eines neuen Strukturprinzips in der Stickstoff-Halogenchemie. Die makromolekularen NJ_4 -Tetraederketten, wie sie H.HARTL in seiner Strukturauflösung des $\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3$ ⁴⁾ gefunden hat, sind nicht nur befähigt, Ammoniak über Stickstoff-Jodkontakte additiv zu binden, sondern auch andere Stickstoffbasen, wie Pyridin, Picolin und Chinolin ⁵⁾. Hauptziel dieser Arbeit war es nun, diese mittels Pulveruntersuchungen erhärtete Behauptung ⁶⁾ am Beispiel des $\text{NJ}_3 \cdot \text{Pyridin}$ schlüssig durch eine Röntgenstrukturuntersuchung zu beweisen.

Neben dem System NJ_3 Addukt sind auch die Systeme CH_3NJ_2^- Addukt und $(\text{CH}_3)_2\text{NJ}$ IR-spektroskopisch untersucht worden ^{7,8)}. So hat K.KNUTH auf Grund von IR-Daten zumindest für das $\text{CH}_3\text{NJ}_2 \cdot \text{Pyridin}$ einen Aufbau analog dem $\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3$ bzw. dem $\text{NJ}_3 \cdot \text{Pyridin}$ vorgeschlagen. Ziel einer röntgenografischen Untersuchung war nun, festzustellen, in wie weit sich Strukturbefunde von $\text{NJ}_3 \cdot \text{Pyridin}$ auf das $\text{CH}_3\text{NJ}_2 \cdot \text{Pyridin}$ übertragen lassen.

2. Vorbereitende Arbeiten zur Strukturuntersuchung von $\text{NJ}_3 \cdot \text{Pyridin}$

2.1. Darstellung für Pulveraufnahmen

Stickstofftrijodid x Pyridin läßt sich auf mehreren Wegen darstellen. BAYERSDORFER, HÖHNE und KNUTH ^{5,9)} zeigten, daß sich das Adduktmolekül NH_3 im Jodstickstoff durch einen Überschuß an Basen verdrängen und ersetzen läßt. Man erhält nach dieser Methode $\text{NJ}_3 \cdot \text{Pyridin}$, $\text{NJ}_3 \cdot \text{Picolin}$ und $\text{NJ}_3 \cdot \text{Chinolin}$, wenn $\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3$ in den entsprechenden Basen bzw. in deren wässrigen Lösungen suspendiert wird. Die so dargestellten braunschwarzen Produkte, trocken mehr oder weniger explosiv, sind mikrokristallin und somit zur Einkristalluntersuchung unbrauchbar. Umkristallisieren ist nicht möglich, da die NJ_3 -Addukte unlöslich sind bzw. von organischen Lösungsmitteln zersetzt werden. Die Darstellung von $\text{NJ}_3 \cdot \text{Pyridin}$ in wässriger Lösung ⁶⁾ führt zu etwas besseren Ergebnissen. Hierbei wird eine alkalische wässrige Pyridin-Lösung mit wässriger JCl -Lösung und konzentrierter NH_3 -Lösung versetzt. Dabei lassen sich Kristallnadeln bis zu 1 mm Länge erhalten. Diese sind jedoch zu dünn ($< 0,01$ mm), um gut meßbare Röntgeninterferenzen zu liefern.

2.2. Kristalldaten aus Pulveraufnahmen

Zu Anfang dieser Strukturuntersuchung, als noch keine brauchbaren Einkristalle zur Verfügung standen, wurden die Kristalldaten aus Pulveruntersuchungen ermittelt. Die Pulverdiagramme (Norelco-Zählrohrdiffraktometer mit Einkristallmonochromator) sind mit der Methode nach P.M. de WOLFF ¹⁰⁾ indiziert worden. Auf diesem Wege ergaben sich folgende Gitterkonstanten:

$$\begin{aligned} a &= 10,612 \pm 0,012 \text{ \AA} & \alpha &= 90^\circ \\ b &= 7,492 \pm 0,008 \text{ \AA} & \beta &= 94,1 \pm 0,1^\circ \\ c &= 6,416 \pm 0,006 \text{ \AA} & \gamma &= 90^\circ \\ V &= 510,1 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

Analysen zeigen ein Verhältnis von Stickstoff zu Pyridin zu Jod wie 1 : 1 : 3 an. Bei der Annahme von zwei Formeleinheiten $\text{NJ}_3 \cdot \text{Pyridin}$ pro Elementarzelle berechnet sich die röntgenografische Dichte zu

$$d_R = 3,08 \quad \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Die monokline Elementarzelle und die Auslöschung (OkO nur für $k = 2n$ vorhanden) deuten auf die Raumgruppen Nr. 4: P2_1 und Nr. 11: $\text{P2}_1/\text{m}$ hin.¹¹⁾

Die Schlußfolgerung auf eine mögliche Struktur erfolgt im Kapitel 3.2.2.

2.3. Einkristalldarstellung

Brauchbare Einkristalle von $\text{NJ}_3 \cdot \text{Pyridin}$ lassen sich aus nichtwässrigem Medium erhalten⁶⁾. Hierbei wird NH_3 -Gas in eine auf ca. -20°C gekühlte Lösung von JCl in Pyridin geleitet. Die so erhaltenen Kristalle fallen in Größe und Habitus (oft schiffchenförmig linearsomatoid, oft sternförmig verwachsen und gespalten) von Ansatz zu Ansatz bei sonst konstant gehaltenen Versuchsbedingungen unterschiedlich an. Mit diesen Kristallen, die eine Länge bis zu 0,8 mm erreichen, erhält man auf Drehkristallaufnahmen Röntgeninterferenzen bis zu $2\theta = 90^\circ$. Diese Drehkristallaufnahmen sind jedoch selten von Fremdreflexen frei, was auf Verwachsungen hindeutet.

Die beschriebene Einkristalldarstellung wurde weiter verfeinert. Gut reproduzierbare Ergebnisse wurden wie folgt erzielt: Ein Kolben mit 15 ml 0,1 n J_2 -Pyridinlösung, 55 ml Pyridin und 30 ml H_2O wird zu höchstens einem Viertel des Flüssigkeitsvolumens in einen Kryostaten von -20°C gehängt. In dem oberen ungekühlten Teil der Lösung wird NH_3 -Gas (ca. 4 Blasen/sec.) eingeleitet, wobei darauf zu achten ist, daß keine Turbulenzen zum gekühlten Teil der Lösung dringen. Nach ein bis zwei Stunden bilden sich an der Temperaturgrenzschicht Kristallite, die nach vier bis sechs Stunden

bis über 1 mm lang sind. Weiteres Einleiten ist nicht sinnvoll, da die anfänglich gebildeten Kristalle als Kristallkeime für "Sekundär"-Kristalle dienen, was zu starken Verwachsungen führt. Die Kristalle werden abgenutscht, mit kaltem Wasser gewaschen und im Wasser wieder suspendiert. Zur Röntgenstrukturuntersuchung eignen sich besonders gut Kristalle von 0,6 bis 0,8 mm Länge und einer mittleren Stärke von 0,01 mm, die mit einem Haar der Suspension entnommen und in ein Markröhrchen gebracht werden. Längere Kristallnadeln sind mechanisch schwierig zu handhaben und biegen sich leicht im Markröhrchen, so daß keine einwandfreien Drehkristallaufnahmen zu erhalten sind.

2.4. Einkristallaufnahmen

Die Strukturaufklärung wurde mit Hilfe von Schwenk- und Weißenbergaufnahmen durchgeführt. Gut ausgebildete Kristalle ergeben normale Drehkristallaufnahmen mit scharf abgegrenzten, fast punktförmigen Reflexen. Bei Weißenbergaufnahmen werden diese Reflexe durch die Filmbewegung auseinandergezogen. Somit entstehen parallele strichförmige Reflexe mit konstantem Beugungswinkel θ über die gesamte Reflexlänge statt der normalen punktförmigen. Die Länge dieser strichförmigen Reflexe ist nicht vom Beugungswinkel θ abhängig und schwankt, je nach Kristallgüte, von 2 - 6 mm bzw. 4 - 12 °. Es ist nicht möglich, Präzessionsaufnahmen anzufertigen, da die Kristalle keine oder nur schwer deutbare Reflexabrisse zeigen und somit nicht einwandfrei zu justieren sind. Gleichzeitig zeigt es sich, daß der Kristall durch Röntgenstrahlen zerstört wird. Nach mehr als 24-stündiger Belichtung bei Zimmertemperatur treten zusätzliche Satellitenreflexe auf, und die ursprünglichen Reflexe werden diffuser und schwächer. Dieser Effekt tritt sowohl bei Bestrahlung mit Kupfer- als auch mit Molybdänstrahlung auf. Unter dem Mikroskop sieht man dann deutlich die zerstörten Kristallbezirke. Daß Zerstörung durch Röntgenstrahlung hervorgerufen wird, sieht man auch an Pulverpräparaten, bei denen die bestrahlte Substanz schwarz wird.

Ohne Röntgenbestrahlung hält der Kristall im Markröhrchen bei Zimmertemperatur ca. zwei Wochen, ohne sich zu zersetzen. Bei längerer Aufbewahrungszeit treten die gleichen Zersetzungserscheinungen wie bei Röntgenbestrahlung auf. Im Laufe dieser Arbeit wurden Kristalle bei -30°C länger als ein halbes Jahr aufbewahrt und konnten dann immer noch ohne Einschränkungen zur Röntgenuntersuchung eingesetzt werden.

Zur vollständigen Röntgenstrukturuntersuchung war es daher unbedingt erforderlich, den Kristall während der Röntgenbestrahlung zu kühlen. Hierzu wurde der Kühlzusatz der Fa. STOE benutzt. Um Eisbildung zu vermeiden, wurde der Innenraum der Weissenbergkamera mit einer Mylarfolie verschlossen. Der Filmwechsel wurde durch eine zweigeteilte Filmkammer wesentlich vereinfacht. Um ein Beschlagen oder Vereisen der Mylarfolie zu verhindern, wurde getrocknete Pressluft durch Löcher in der Filmkammer und durch entsprechend gestanzte Löcher in Film und Filmhülle geblasen.

Nun zeigte es sich, daß zwar Röntgenaufnahmen bis zu einer Dauer von zwei bis drei Wochen möglich waren, bis die Kristallzersetzung deutlich merkbar wurde; die Reflexverlängerungen auf Weissenbergaufnahmen waren aber trotzdem von Anfang an zu beobachten. Da sich dieser Effekt auch durch stärkere Kühlung (Temperatur am Kristall ca. -120°C) nicht verringerte, wurden die Kristalle bei einer ständigen Temperatur von -30 bis -40°C gehalten. Diese Temperatur erwies sich als optimal in Bezug auf Kristallebensdauer, Verbrauch an flüssigem Stickstoff und Vereisung.

Am Anfang dieser Arbeit standen nur Kristalle zur Verfügung, die mit der Weissenbergtechnik Reflexe $> 3\text{ mm}$ erzeugten. Der Zeitbedarf für integrierte Aufnahmen erwies sich als zu groß (ca. 20 Tage), da die Kristallebensdauer in der gleichen Größenordnung liegt. Zur Vermessung von nichtintegrierten Aufnahmen stand ein Flying Spot Integrating Microdensitometer der Fa. JOYCE & LOEBL zur Verfügung. Bei dieser Meßanordnung kann das vom Meßstrahl abgetastete Feld variiert werden. Die maximale Ausdehnung in einer Richtung beträgt nur ca. $2,5\text{ mm}$,

so daß die beschriebenen Weißenbergreflexe nicht vermessen werden konnten. Ein Ausweg aus dieser Zwickmühle bot sich in der Oszillationstechnik an. Um bei einem Schwenkbereich von 10° die Reflexkoinzidenzen auf ein Minimum zu beschränken, wurde Kupferstrahlung (40 kV, 30 mA) benutzt. Hierbei waren jedoch nur die Reflexe bis zur zweiten Schichtlinie gut auswertbar. Es wurde die multiple-film-technique (drei Filme hintereinander) angewandt, mit 12 Schritten von 15° , so daß ein Überlappungsbereich von 5° von Filmpack zu Filmpack bestand. Die Filme wurden jeweils 12 Stunden belichtet und standardisiert entwickelt.

Später gelang es dann, durch Variation der Darstellungsbedingungen, NJ_3 -Pyridin-Kristalle zu züchten, deren Reflexverlängerung bei der Weißenbergtechnik auf eine Länge von 2 - 3 mm bzw. $4 - 6^\circ$ verringert war. Diese Weißenbergfilme konnten daher mit dem Microdensitometer vermessen werden. Da die Reflexverlängerung mit andauernder Röntgenbestrahlung zunimmt, konnten von einem Kristall durchschnittlich nur zwei Schichten aufgenommen werden. Unter diesen Voraussetzungen wurden mit drei verschiedenen Kristallen der Äquator und die folgenden sechs Schichten mit Molybdänstrahlung aufgenommen. Die größenordnungsmäßige relative Skalierung wurde unter Berücksichtigung der Aufnahmezeit und der Kristallgröße durchgeführt. Zum Vergleich wurden außerdem die aus den Schwenkaufnahmen ermittelten F_0 -Werte herangezogen. Die Aufnahmezeit schwankte von fünf Tagen (Äquator mit 1000 Durchgängen) bis elf Tagen (6. Schicht mit 2200 Durchgängen). Es wurde wieder die multiple-film-technique (mit zwei hintereinanderliegenden Filmen) angewandt und standardisiert entwickelt.

2.5. Messung der Reflexintensitäten

Die Reflexintensitäten wurden mit dem integrierenden Flying Spot Microdensitometer bestimmt. Die vom Hersteller zur Stabilisierung des Meßgerätes angegebene Anlaufzeit von einer Stunde ist auf keinen Fall ausreichend. Mindestens sechs, besser zwölf Stunden sollten vom Einschalten des Gerätes bzw. vom Filmwechsel bis zur Messung vergehen. Nur so kann die Reproduzierbarkeit von ca. 30 % auf ca. 10 % mittlerer Abweichung gesenkt werden. Die noch immer nicht vollständig befriedigende Reproduzierbarkeit muß, neben dem Gerät, der Aufnahmemethode angelastet werden. Durch das Oszillationsverfahren mit den langen Belichtungszeiten erhält man einen so starken Untergrund, daß die ermittelten Reflexintensitäten oft nur den zehnten Teil des entsprechenden Untergrundes ausmachen. Durch eine Vier-Punkt-Untergrundmessung konnte dieser Nachteil nur unvollkommen ausgeglichen werden. Insgesamt wurden für den ersten Satz 200 kristallographisch ungleichwertige Reflexe vermessen.

Für den Satz von Weißenbergaufnahmen mußte ein relativ hoher Anteil (ca. $1/4$) der Reflexe geschätzt werden. Da die Reflexe durch die Filmbewegung auseinandergezogen werden, verteilt sich die Schwärzung, statt sich wie bei der Drehkristallaufnahme auf einen Spot zu konzentrieren, auf eine Länge, die das Vielfache der ursprünglichen Spotgröße beträgt. Dadurch können schwache Reflexe auf dem Monitor nicht oder nur sehr ungenau identifiziert werden. Eine Messung dieser schwachen Reflexe ist zudem durch das ungünstige Verhältnis von Reflexintensität zu Untergrund mit einem großen Fehler behaftet. Sehr starke Reflexe hingegen, die durch die Reflexverlängerung noch in dem linearen Filmschwärzungsbereich liegen, können wegen einer Reflexverlängerung von mehr als 3 mm nicht mehr vermessen werden. Mit der Anwendung der multiple-film-technique wurden die Intensitäten auf dem zweiten Film um 80 % verringert. Die geringer geschwärmten Reflexrandzonen werden dadurch auf einen Betrag geschwächt, der in der Größenordnung des Fehlers der Untergrundmessung liegt. So konnten

viele Reflexe, die auf dem ersten Film zu lang waren, auf dem zweiten Film noch vermessen werden. Sehr starke Reflexe, deren Ausdehnung selbst auf dem zweiten Film größer war als das Meßfeld, und schwache Reflexe wurden visuell geschätzt. Als Vergleich diente die Skala der gemessenen Reflexe, die sowohl in Richtung der starken als auch der schwachen Reflexe hin extrapoliert wurde. Für den zweiten Datensatz konnten somit 306 Reflexintensitäten ermittelt werden.

2.6. Zusammenhang zwischen Reflexverlängerung und Kristallfehlordnung

Wie in den Abschnitten 2.4. und 2.5. dargelegt, stellte die Reflexverlängerung ein Erschwernis für die Intensitätsmessung von Filmen, die nach der Weißenbergmethode aufgenommen worden waren, dar. Es zeigte sich im Laufe dieser Arbeit, daß diese Reflexverlängerung von Anfang an, je nach Präparationsbedingungen, mehr oder weniger stark vorhanden ist. Durch Bestrahlung mit Röntgenlicht wird dieser Effekt nur verstärkt. Als Anschauung mögen die drei Aufnahmen der Abbildung 1, die alle mit demselben Kristall aufgenommen worden sind, dienen.

In der Aufnahme a ist der ausgeblendete Äquator in einer Drehkristallaufnahme dargestellt. Die Darstellung b zeigt diesen Äquator in einer Weißenbergaufnahme. Die nur mäßige Reflexverlängerung ist auf eine fast normale Gitteranordnung zurückzuführen, die noch nicht durch überlange Röntgenstrahlung zerstört worden ist. Die Aufnahme c zeigt die gleiche Weißenbergaufnahme, nachdem der Kristall einer längeren Röntgenbestrahlung ausgesetzt war. Man kann deutlich die Reflexschwächung, die mit der zunehmenden Reflexverlängerung einhergeht, erkennen.

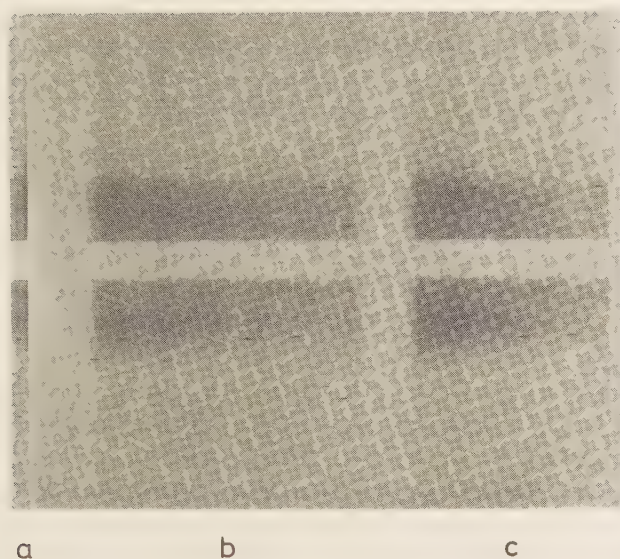


Abb. 1 a: Schwenkaufnahme, b und c: Weissenbergaufnahmen
des Äquators von NJ_3 -Pyridin

Beim Grundkörper der NJ_3 -Adduktreihe, dem $\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3$, wurde keine Reflexverlängerung beobachtet. Setzt man diese Reihe über das NJ_3 -Pyridin fort, so kann beim NJ_3 -Picolin(4) und besonders stark beim NJ_3 -Chinolin eine wachsende Instabilität der Verbindungen festgestellt werden. So erhält man bei der Darstellung NJ_3 -Picolin(4) nur mehr ein mikrokristallin anfallendes Produkt. Das Röntgendiffraktogramm ist zudem schlechter aufgelöst (größere relative Halbwertbreiten) als das des NJ_3 -Pyridin. Das Röntgendiffraktogramm des NJ_3 -Chinolin ist noch schlechter aufgelöst und zeigt ein sehr ungünstiges Verhältnis Peak zu Untergrund. Die Güte des Kristallaufbaues hängt also wesentlich von der Größe des Addukt-moleküls ab.

2.6.1. Strukturvorschlag auf Grund von Pulveraufnahmen

Im Laufe der Diplomarbeit, als noch keine brauchbaren Einkristalle gezüchtet werden konnten, wurde ein Strukturvorschlag an Hand von Pulveraufnahmen aufgestellt.

Die Pulverdiffraktogramme von $\text{NJ}_3\cdot\text{Pyridin}$ und $\text{NJ}_3\cdot\text{Picolin}(4)$ lassen sich deuten, wenn man das Bauprinzip des $\text{NJ}_3\cdot\text{NH}_3$ zugrunde legt. Die NJ_4 -Tetraederketten, die miteinander in einer Richtung senkrecht zur Tetraederkette über Jod-Jod-Kontakte zu gewellten Ebenen verknüpft sind, lassen sich nur durch Addukt-moleküle stabilisiert aufbauen, da das addukt-freie NJ_3 bisher nicht bekannt ist. Die Addukte - in der vorliegenden Untersuchung Ammoniak, Pyridin und Picolin(4) - bilden sich, indem ein positiv polarisiertes Jodatome, das nicht innerhalb der Kette die Tetraeder verknüpft, mit dem Stickstoff der anwesenden Base eine charge-transfer-Bindung eingeht. Diese so verknüpften Basen ragen in den freien Raum zwischen den Tetraederkettenebenen und bestimmen somit deren Abstand voneinander.

So zeigen die Pulverdiagramme von $\text{NJ}_3\cdot\text{Pyridin}$ und $\text{NJ}_3\cdot\text{Picolin}(4)$, daß sich die Translationsperioden signifikant nur in der $[1\ 0\ 0]$ - Richtung verändern. Die Gitterkonstante a vergrößert sich um den gleichen Betrag, um den Pyridin bzw. Picolin(4) in der Molekülhauptachse länger als Ammoniak ist. Die anderen Gitterkonstanten bleiben gegenüber dem $\text{NJ}_3\cdot\text{NH}_3$ im wesentlichen unverändert. Zur Illustration seien die Diffraktogramme und die Gitterkonstanten von $\text{NJ}_3\cdot\text{NH}_3$, $\text{NJ}_3\cdot\text{Pyridin}$ und $\text{NJ}_3\cdot\text{Picolin}(4)$ gegenübergestellt (Abbildung 2).

Vergleicht man nun Δa (Differenz der Gitterkonstanten a) mit ΔBase (Differenz in der Molekülausdehnung)¹²⁾, so kann der folgende in der Diplomarbeit aufgestellte Strukturvorschlag weiterhin untermauert werden:

Δa ($\text{NJ}_3\cdot\text{Pyridin} - \text{NJ}_3\cdot\text{NH}_3$)	ΔBase
3,480	3,23 Å
Δa ($\text{NJ}_3\cdot\text{Picolin}(4) - \text{NJ}_3\cdot\text{NH}_3$)	
4,125	4,15 Å

Pulveraufnahmen von NJ_3 -Addukten



	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β	mögliche Raumgruppen :
$\text{NJ}_3\text{-NH}_3$	7,13	7,51	6,32	98,6°	P 2 ₁ und P 2 ₁ /m
$\text{NJ}_3\text{-PYRIDIN}$	10,61	7,49	6,42	94,1°	
$\text{NJ}_3\text{-PICOLIN-4}$	11,26	7,64	6,35	92,9°	

Abb. 2 Gegenüberstellung der Diffraktogramme und der Gitterkonstanten von $\text{NJ}_3\text{-NH}_3$, $\text{NJ}_3\text{-Pyridin}$ und $\text{NJ}_3\text{-Picolin(4)}$

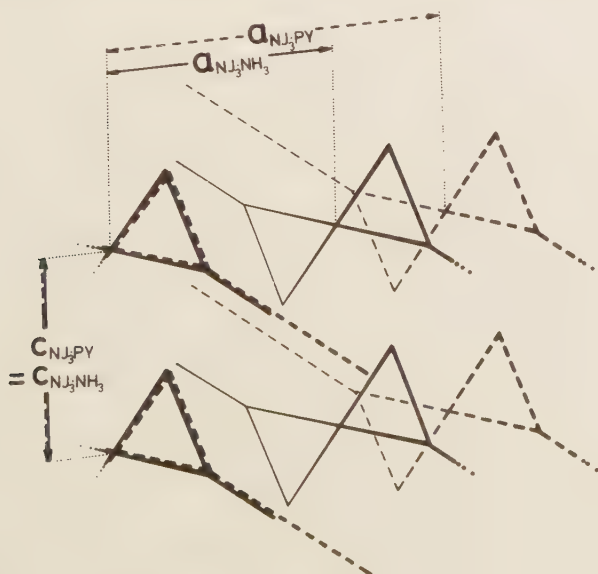


Abb. 3 Strukturvorschlag für $\text{NJ}_3\text{-Pyridin}$

Der Übersichtlichkeit halber ist in der Abbildung 3 die Projektion entlang der $[0\ 1\ 0]$ -Achse gewählt worden, um die bekannte Struktur von $\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3$ mit dem Strukturvorschlag für $\text{NJ}_3 \cdot \text{Pyridin}$ zu vergleichen. Für diesen Strukturvorschlag sind die Raumgruppen Nr. 4: (P2_1) und Nr. 11: ($\text{P2}_1/\text{m}$)¹¹⁾ möglich. Die diesbezügliche Auslöschung $k = 2n + 1$ für alle Reflexe $0k0$ konnte nur durch Pulveraufnahmen nachgewiesen werden.

2.6.2. Deutung der Reflexverlängerung aus dem Strukturvorschlag

Durch den Einbau des sperrigen Pyridinringes in die NJ_4 -Tetraederkettenschichten werden nicht nur die Schichten auseinandergedrängt, was sich in einer Vergrößerung von d_{100} zeigt, sondern auch die die Gitterstabilität bestimmenden Jodkontakte werden durch die größere sterische Behinderung gestört sein, was eine zunehmende Instabilität des Gitters hervorrufen wird. Durch den wiederum wesentlich vergrößerten Platzbedarf des Chinolins dürften diese Jodkontakte noch stärker gestört werden. Möglicherweise wird auch der Kettenaufbau gestört oder gar unterbunden. Die Störung der Jodkontakte zwischen den Tetraederketten wird, neben der Gitteraufweitung durch den sperrigen Pyridinring, eine Abspaltung nadliger kristalliner Bereiche parallel zur b -Achse begünstigen. Diese nadligen Blöcke sind gegeneinander um die b -Achse gedreht angeordnet, so daß bei Drehung des Kristalls um diese Achse eine Reflexverlängerung auftritt. Der häufig vorkommende schiffchenförmige, linearsomatoide Kristallaufbau beim $\text{NJ}_3 \cdot \text{Pyridin}$ kann als ein Hinweis hierfür dienen.

Nach KOHLSCHÜTTER¹³⁾ ist das entscheidende Charakteristikum eines Somatoids ein, in einem gerundeten Wachstum sich äußender, stark gestörter und inhomogener Aufbau von primär monokristallinem Charakter. H.J.MEYER¹⁴⁾ erhielt bei der Untersuchung des Vaterits Linearsomatoide, die mit der Weissenbergtechnik, bei der Drehung um die $[0\ 0\ 1]$ -Achse, erhebliche Reflexverlängerungen von $6 - 8^\circ$ ergaben. H.J.MEYER erklärte dies mit plättchenförmigen Teilbereichen, deren c -Achsen (Plättchennormale) streng parallel ausgerichtet sind, deren

a-Achsenrichtung jedoch innerhalb des angegebenen Winkelbereichs streuen.

3. Strukturuntersuchung

3.1. Korrektur der Daten

Die gemessenen Reflexintensitäten hängen mit den, den Kristallaufbau beschreibenden, Struktur Faktoren wie folgt zusammen:

$$\begin{aligned} I_{hkl} &= |F'_{hkl}|^2 \cdot A \cdot E \cdot L \cdot P && \text{Gl. 1} \\ I_{hkl} &= \text{Intensität} \\ |F'_{hkl}|^2 &= \text{Quadrat der Strukturamplitude} \\ &\quad \text{(noch nicht auf das absolute Maß gebracht)} \\ A, E &= \text{Absorptionsfaktor, Extinktionsfaktor} \\ L \cdot P &= \text{Lorenz- und Polarisationsfaktor} \end{aligned}$$

Der Absorptionsfaktor $A = e^{-\mu x}$ kann im vorliegenden Fall noch vernachlässigt werden. μ ist der lineare Absorptionskoeffizient. Für Cu-Strahlung beträgt $\mu_j = 313 \text{ cm}^{-1}$, da aber x (Weglänge des Röntgenstrahles im Kristall) nur 0,001 cm beträgt, kann die Absorption in Hinblick auf die Meßgenauigkeit vernachlässigt werden. Das Gleiche gilt für den Extinktionsfaktor E . Die Weißenberg- und Präzessionsaufnahmen weisen auf einen gestörten Kristallaufbau hin, der Intensitätsverfälschungen durch Extinktion sehr gering halten sollte. Die Lorentz- und Polarisationsfaktorkurven wurden aus den Int. Tables entnommen.

3.2. Pattersonsynthese

3.2.1. Allgemeine Betrachtung

Eine Kristallstrukturbestimmung läuft darauf hinaus, nach Kenntnis der Kristallgitterdimensionen und -geometrie, die relative Lage der Atome zueinander zu bestimmen. Betrachtet man die Atomlagen als Orte von Elektronendichtemaxima, an denen Röntgenstrahlen gebeugt werden, so ist die Elektronendichte ρ eine Funktion der Struktur Faktoren F .

$$\rho_{xyz} = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad \text{Gl. 2}$$

Diese Fouriersynthese ist nicht direkt zu lösen, da nur die Quadrate der Struktur Faktoren, die sich wiederum von den gemessenen Reflexintensitäten nach Gl. 1 ableiten, zur Verfügung stehen. Die Phasen, die sich bei zentrosymmetrischen Strukturen auf plus und minus beschränken, sind unbekannt. Eine Möglichkeit, dieses Phasenproblem zu lösen, bietet die Pattersonsynthese.

$$P_{uvw} = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} |F_{hkl}|^2 e^{-2\pi i(hu+kv+lz)} \quad \text{Gl. 3}$$

Hierbei werden die Quadrate der Strukturamplituden bzw. die nach Gl. 1 korrigierten, gemessenen Intensitäten eingesetzt. Der Pattersonraum läßt sich am leichtesten durch verschiedene Schnitte, im vorliegenden Fall parallel zur v-Achse, darstellen. Für jeden Schnitt ($v = \text{konst}$) wird nun P in bestimmten Schrittweiten (in vorliegendem Fall $u = 0,015$ und $w = 0,025$) berechnet und nach Art der Höhenlinien graphisch dargestellt. Die so erhaltenen Maxima lassen sich wie folgt deuten:

Jedes Atom der Elementarzelle wird in den Koordinatennullpunkt gelegt und bildet sein "Image" ¹⁵⁾ der Umgebung ab. Der gesamte Pattersonraum mit all seinen Maxima ist somit die Summe der "Images" aller Atome. Enthält die Elementarzelle n Atome, so treten $n(n - 1)$ Maxima auf. Stellt man sich Vektoren vor, die vom Nullpunkt zu den einzelnen Maxima führen,

so kann man jedem Vektor im Pattersonraum mindestens einen zwischenatomaren Vektor in der Elementarzelle zuordnen.

Die Höhe der Maxima ist proportional dem Quadrat der Elektronenzahl Z der betrachteten Atome. Tritt ein interatomarer Vektor öfter auf, so addieren sich die Maxima an der betreffenden Stelle im Pattersonraum. Zur Identifikation der Maxima beim NJ_3 -Pyridin kann man nach der Schweratommethode verfahren, da das Jod mit $Z = 53$ deutlich mehr Elektronen besitzt als Stickstoff und Kohlenstoff. Die größten Maxima werden also Jod-Jod-Vektoren zuzuordnen sein. Die Stickstoff-Stickstoff-, Stickstoff-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Kohlenstoff-Maxima verschwinden völlig im Untergrund und die Stickstoff-Jod- und Kohlenstoff-Jod-Maxima sind zu wenig ausgeprägt und vieldeutig, um bei vorliegender Datenqualität deutlich erkennbar zu sein.

3.2.2. Lösung des Pattersonsdiagrammes

Die Pattersonzelle besitzt die Symmetrie $P2/m$ ¹⁶⁾. Es war daher ausreichend, ein Viertel des Pattersonraumes zu berechnen (u von 0 bis 0,5 und w von 0 bis 1,0). Da alle Jodatome auf Schnitten $b = 0$, $b = 1/4$ und $b = 0,5$ erwartet wurden, genügte es, die Pattersonschnitte u 0 w , u $1/4$ w und u $1/2$ w zu berechnen.

Sämtliche in diesen drei Schnitten auftretenden Jod-Jod-Maxima wurden in Abbildung 7 auf eine Ebene projiziert. Ganz grob kann man zwei Gruppen nach relativer Größe unterscheiden: Die Maxima mit den relativen Größen 75 - 164 sollen dabei Einfachvektoren zuzuordnen sein, die Maxima darüber Zweifachvektoren, in der Abbildung als einfach oder zweifach begrenzt dargestellt.

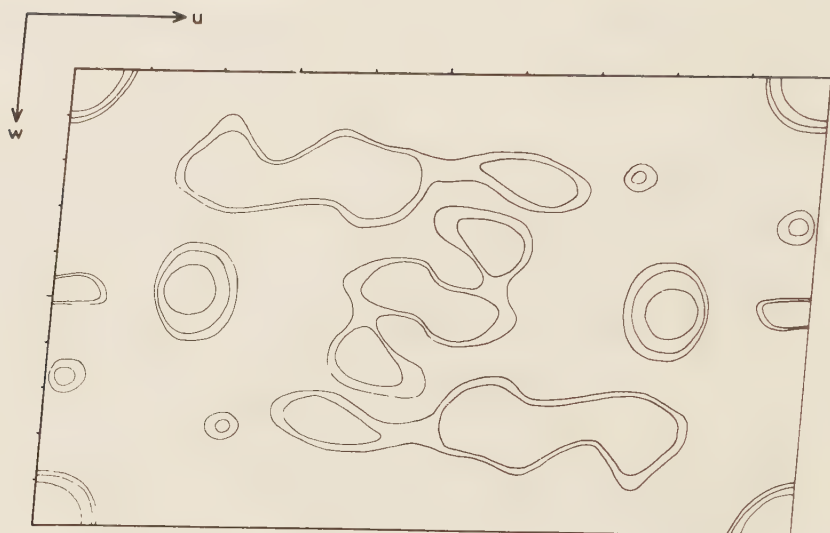


Abb. 4 Pattersonschnitt ($u \ 0 \ w$)

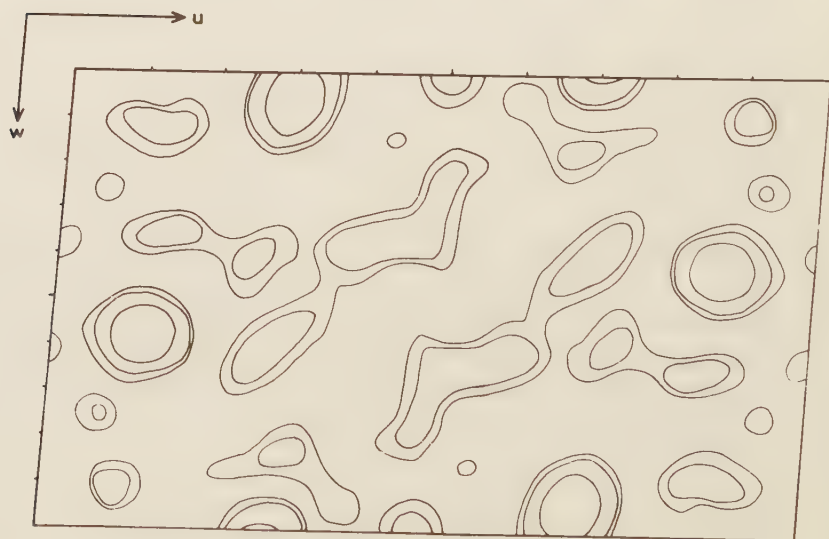


Abb. 5 Pattersonschnitt ($u \ 1/4 \ w$)

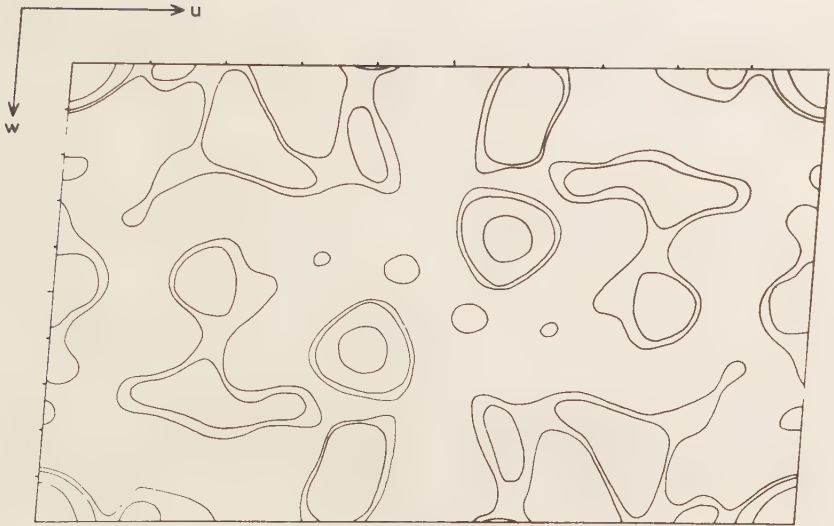


Abb. 6 Pattersonschnitt ($u \ 1/2 \ w$)

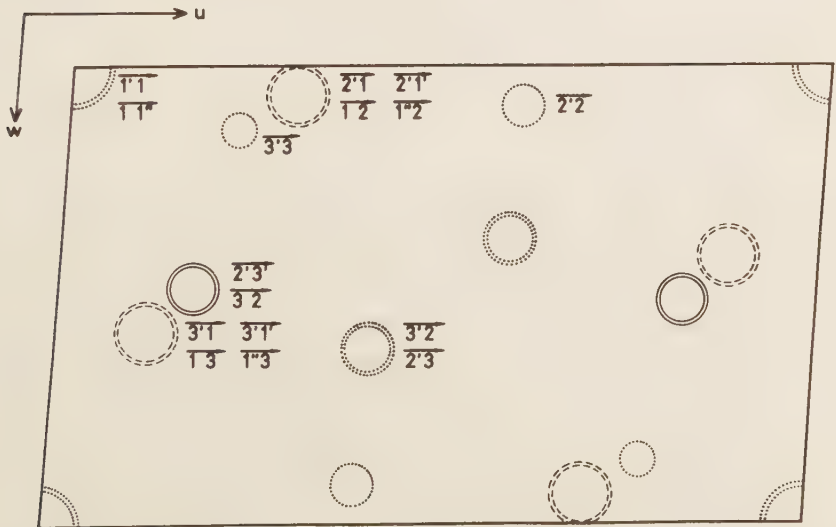


Abb. 7 Schematische Pattersonprojektion

————— $v = 0$
 - - - - - $v = 0,25 \text{ bzw. } 0,75$
 $v = 0,5$

Dieses Pattersondiagramm läßt sich leicht deuten, wenn man von dem im Abschnitt 2.6.1. beschriebenen, aus den Pulverdiagrammen gewonnenen, Strukturvorschlag ausgeht.

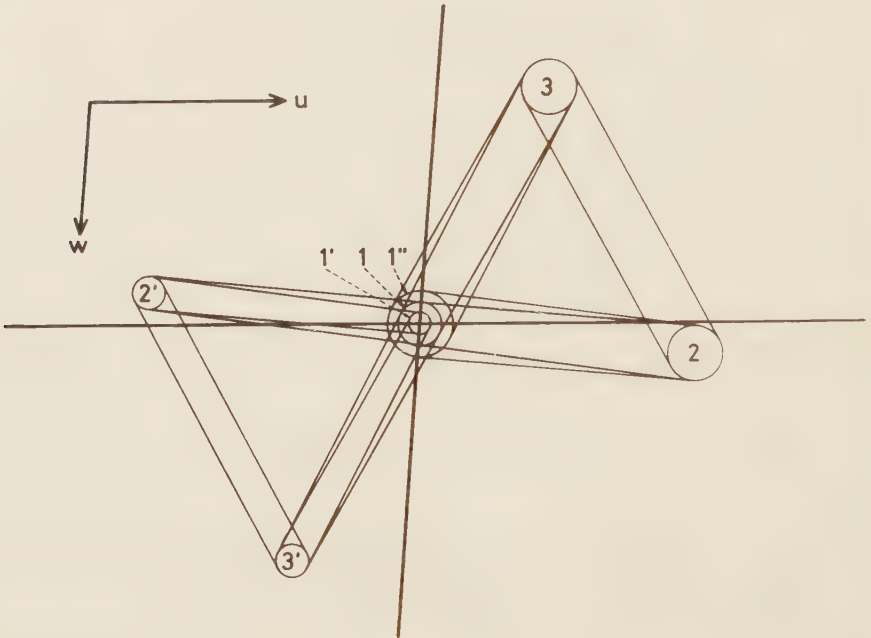


Abb. 8 Projektion einer J_4 -Tetraederdoppelseinheit

In der Abbildung 8 ist die Projektion einer Tetraederdoppelseinheit dargestellt. Hierbei liegen $J1'$ auf $v = -0,5$, $J2'$ und $J3'$ auf $v = -0,25$ bzw. $v = 0,75$ (der unteren Elementarzelle), $J1$ auf $v = 0$, $J2$ und $J3$ auf $v = 0,25$ und $J1''$ auf $v = 0,5$ (äquivalent mit $J1'$). Die möglichen Vektoren dieser Tetraederdoppelseinheit sind in der Pattersonprojektion (Abb. 7) angezeigt. Dabei können alle Maxima zugeordnet werden. Legt man $J1$ in den Nullpunkt, so sind die vorläufigen Jodlagen der asymmetrischen Einheit aus der Pattersonsynthese festgelegt:

	x	y	z	Punktlage
J1	0	0	0	2 (a)
J2	0,29	0,25	0,06	2 (e)
J3	0,12	0,25	-0,42	2 (e)

Tab. 1 Vorläufige Jodortsparemeter einer asymmetrischen Einheit

3.3. Schweratomstrukturberechnung

Da das Jodgerüst die überwiegende Zahl der streuenden Elektronen besitzt (318 Elektroenen der 6 Jodatome gegenüber 148 Elektronen der 4 Stickstoff- und 10 Kohlenstoffatome), bestimmt es in Größe und Phase die Strukturaktoren, so daß eine Schweratomstrukturberechnung durchgeführt werden kann. Die aus der Pattersonsynthese gewonnenen Jodparemeter wurden einer Strukturaktorrechnung zugeführt, um die Zuverlässigkeit dieses Strukturvorschlages zu prüfen.

$$F_c(hkl) = \sum_{n=1}^N f_n(hkl) e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} e^{-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}}$$

N = Anzahl der Atome

$f_n(hkl)$ = Atomformfaktor des Atoms n beim Beugungswinkel θ

x_n, y_n, z_n = Ortsparameter des Atoms n

B_n = isotroper Temperaturfaktor des Atoms n

Die Güte des Strukturvorschlages wird in erster Linie vom Zuverlässigkeitsindex R beschrieben.

$$R = \frac{\sum ||F_c| - |F_o||}{\sum |F_c|}$$

$$|F_o| = s |F'_o|$$

s = Skalierungsfaktor, der die beobachteten relativen Werte $|F'_o|$ auf die absolute Größe $|F_o|$ bringt.

In der ersten Rechnung wurden für die Skalierungsfaktoren Werte von 6,5 und für alle Jodatome ein isotroper Temperaturfaktor $B = 1,5 \text{ \AA}^2$ angenommen. Diese Werte wurden durch Vergleich mit der Strukturfaktorrechnung für $\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3$ ⁴⁾ grob geschätzt. Hierbei wurden nur 129 beobachtete Reflexe mit $2\theta > 50^\circ \left(\frac{\sin\theta}{\lambda} > 0,274 \right)$ eingegeben, da nur die von den Jodatomen beschriebene Teilstruktur betrachtet und beurteilt werden sollte. In dem Bereich von $\frac{\sin\theta}{\lambda} > 0,274$ sind die Atomformfaktorkurven von Stickstoff und Kohlenstoff auf einen kleinen, für erste Strukturvorschläge bedeutungslosen, Wert gegenüber der Jod-Atomformfaktorkurve abgesunken. Die Startparameter wurden einer Verfeinerung der kleinsten Fehlerquadrate unterworfen. Durch iterative Veränderung der jeweils zur Verfeinerung freigegebenen Parameter wird die Funktion

$$M = \sum (|F_o(hkl)| - |F_c(hkl)|)^2$$

minimalisiert. Die Parameter wurden entsprechend ihrem schwächer werdenden Einfluß auf die Strukturfaktorrechnung sukzessiv freigegeben. Zuerst wurden dabei die Skalafaktoren, dann die Ortsparameter und schließlich die Temperaturkoeffizienten verfeinert. Der R-Wert sollte mit jedem Verfeinerungszyklus kleiner werden. Dabei ist unbedingt darauf zu achten, daß symmetriebedingt festgelegte Parameter nicht freigegeben werden dürfen.

Mit den oben beschriebenen Parametern konnte nach dem ersten Zyklus, bei dem nur die Skalierungsfaktoren freigegeben wurden, schon ein R-Wert von 0,208 errechnet werden. Dieser Wert konnte nach vier Zyklen auf 0,175 gesenkt werden, was auf eine hohe Wahrscheinlichkeit des vorgeschlagenen Jodgrundgerüsts hindeutet.

3.4. Differenzfouriersynthese

Die, die gesamte Kristallstruktur beschreibenden, Struktur-faktoren setzen sich aus der Summe der Struktur-faktoren der einzelnen Atome zusammen.

$$F_o = \sum F_{cJ} + \sum F_{cN} + \sum F_{cC}$$

Daher kann man bei Kenntnis einer Teilstruktur aus der Differenz der berechneten Teilstruktur-faktoren $|F_{cJ}|$ zu den beobachteten Struktur-faktoren $|F_o|$ die noch fehlenden Atomlagen ermitteln. Voraussetzung dabei ist, daß die Struktur-faktoren der bekannten Teilstruktur die Vorzeichen der Struktur-faktoren der Gesamtstruktur bestimmen, d.h., daß der Streubeitrag der bekannten Teilstruktur größer ist als derjenige der noch unbekannten Reststruktur. Im vorliegenden Fall war diese Voraussetzung für alle Reflexe gegeben. Zur Berechnung der Differenzfouriersynthese wurden mit den verfeinerten Jodparametern die Struktur-faktoren mit $\frac{\sin\theta}{\lambda} < 0,324$ berechnet. Für diesen vorderen Bereich wurden dazu die $|F_o| - |F_{cJ}|$ -Werte ermittelt, mit den aus der Teilstruktur bekannten Skalafaktoren versehen und als Daten für die Differenzfouriersynthese eingesetzt.

Da für die Raumgruppe $P2_1/m$ der Tetraederstickstoff und zumindest ein Teil des Pyridinringes auf der Schicht $y = 1/4$ und $3/4$ erwartet wurden und für die alternative Raumgruppe $P2_1$ die Abweichung von diesen Schichten nach Modellbetrachtungen gering sein sollten, wurden Schnitte mit $y = 0,20$; $0,25$ mit kleinen Schrittweiten ($0,015$ in der x - und $0,025$ in der z -Richtung) und Schnitte mit $y = 0$; $0,1$ mit größeren Schrittweiten ($0,03$ in der x - und $0,05$ in der z -Richtung) berechnet.

In der Abbildung 9, dargestellt durch den Schnitt in $y = 0,25$, fallen zwei breite, diffuse, unterschiedlich gestaltete Maxima besonders auf. Das Maximum bei $x = 0,1$ und $z = 0,9$ läßt sich zwanglos als Tetraederstickstoff identifizieren, während das Maximum bei $x = 0,5$ und $z = 0,3$ als Pyridin-

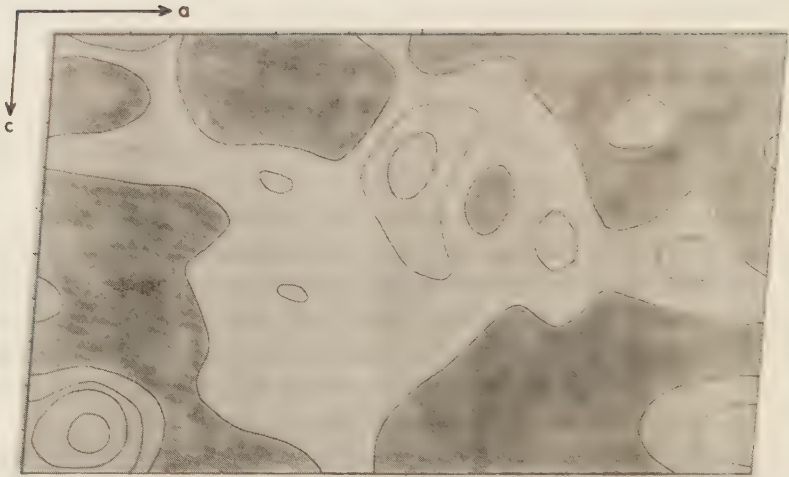


Abb. 9 Differenzfouriersynthese (Schnitt in $y = 1/4$)
Die negativen Bereiche sind grau, die Differenz
der Elektronendichtelinien beträgt $1 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

stickstoff gedeutet werden kann. Kohlenstoffmaxima sind weder in dieser Schicht noch in den anderen berechneten Schichten zu finden, sieht man von dem kleinen Maximum bei $x = 0,7$ und $z = 0,5$ ab, das man dem para-ständigen Kohlenstoffatom zuordnen könnte. Die anderen kleinen Maxima können nicht sinnvoll einem Atom zugeordnet werden. Hier ist deutlich die Grenze gesetzt, die mit dem vorhandenen Reflexmaterial nicht überschritten werden konnte. Die mangelhafte Auflösung nach $[010]$ ist zweifellos dadurch bedingt, daß relativ wenige Reflexe in nur drei Schichten röntgenografisch vermessen wurden. Zudem konnte auch bei der anfangs beschriebenen Datenqualität kaum eine bessere Auflösung erwartet werden. Dennoch

wurde ein Versuch unternommen, den Pyridinring genauer zu lokalisieren. Aus einer bekannten Struktur (Pyridin·HCl) ¹⁷⁾ wurden die Abstände und Winkel übernommen und in die Abbildung 9 derart übertragen, daß die beiden Pyridin-Stickstoffatome in Deckung stehen und der Pyridinring der Raumgruppe $P2_1/m$ gehorchend, in dem Schnitt $y = 0,25$ liegt. Mit den so gewonnenen Ortsparametern und den aus obiger Literatur erhaltenen Temperaturkoeffizienten wurde erneut eine Strukturformelrechnung durchgeführt. Der R-Wert erreichte einen unter diesen Umständen beachtlichen Wert von 0,126, der nach drei Verfeinerungszyklen sogar auf 0,113 absank. Obwohl bei diesen Zyklen die Ortsparameter nicht wesentlich verändert wurden, zeigen doch die unterschiedlichen und zum Teil sehr hohen Temperaturkoeffizienten, daß die Aussagekraft über die Lage der hinzugenommenen Atome, vor allen Dingen der Ringkohlenstoffatome, recht gering ist.

	x	y	z	B Å ²	Punktlage
J1	0	0	0	0,7 (2)	2 (a)
J2	0,2958 (8)	0,25	0,0561 (14)	2,6 (3)	2 (e)
J3'	0,1190 (9)	0,25	0,5702 (15)	2,6 (3)	2 (e)
N1	0,099 (12)	0,25	0,893 (20)	3 (3)	2 (e)
N2	0,486 (14)	0,25	0,333 (24)	10 (4)	2 (e)
C1	0,606 (16)	0,25	0,203 (26)	10 (5)	2 (e)
C2	0,725 (16)	0,25	0,312 (27)	8 (5)	2 (e)
C3	0,715 (16)	0,25	0,524 (27)	6 (5)	2 (e)
C4	0,601 (16)	0,25	0,613 (25)	8 (5)	2 (e)
C5	0,502 (23)	0,25	0,493 (38)	2 (5)	2 (e)

Tab. 2 Endgültige Parameter der Struktur von NJ_3 -Pyridin, die aus Intensitätsdaten von Oszillationsaufnahmen gewonnen wurden.

Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichung an und beziehen sich jeweils auf die letzten Stellen der Zahlenwerte.

3.5. Neuer Datensatz

Um die Lage des Pyridinringes präziser bestimmen zu können, wurde eine neue Aufnahmeserie angefertigt. Um die beschriebenen Nachteile der nur zu einem Teilerfolg führenden Drehkristallmethode auszuschließen (ungünstiges Verhältnis von Reflexintensität zum Untergrund und nicht ausreichende Reflexzahl), wurde das Weissenbergverfahren angewandt. Die 306 Reflexintensitäten wurden mit einer LP-Korrektur versehen und in das Programm zur Parameterverfeinerung eingegeben. Mit der im Abschnitt 2.4. angegebenen groben Skalierung und den Atomparametern der Tabelle 2 wurde ein R-Wert von 0,159 errechnet, der nach vier Zyklen 'Kleinste-Quadrate-Verfeinerung' auf 0,103 absank. Hierbei wurden nacheinander verfeinert: 1. Skalafaktoren; 2. Jodortparameter, die nicht symmetriebedingt festgelegt sind; 3. Stickstoff- und Kohlenstoffortsparameter (x und z); 4. alle bisher verfeinerten Parameter und alle isotropen Temperaturfaktoren.

3.6. Verbesserte Differenzfouriersynthese

Um die Lage der Stickstoff- und Kohlenstoffatome genauer zu lokalisieren, wurden die Intensitäten einer genauen Prüfung unterzogen, wobei zwei Reflexe (8 0 3 und 3 3 4) verworfen wurden. Zur folgenden Berechnung der Differenzfouriersynthese wurden von den Atomparametern nur die verfeinerten Jodparameter eingegeben. Es wurden Schnitte senkrecht zur $[0\ 1\ 0]$ -Achse berechnet mit einer Auflösung von 30 Stützstellen (grid-points) entlang der z-Achse und je 40 Stützstellen entlang der x- und y-Achse, wobei nur ein Viertel der Elementarzelle, d.h. von $y = 0$ bis $y = 0,25$, berechnet wurde. Die Abbildungen 10 und 11 zeigen die Schnitte in $y = 10/40$ und $y = 7/40$.

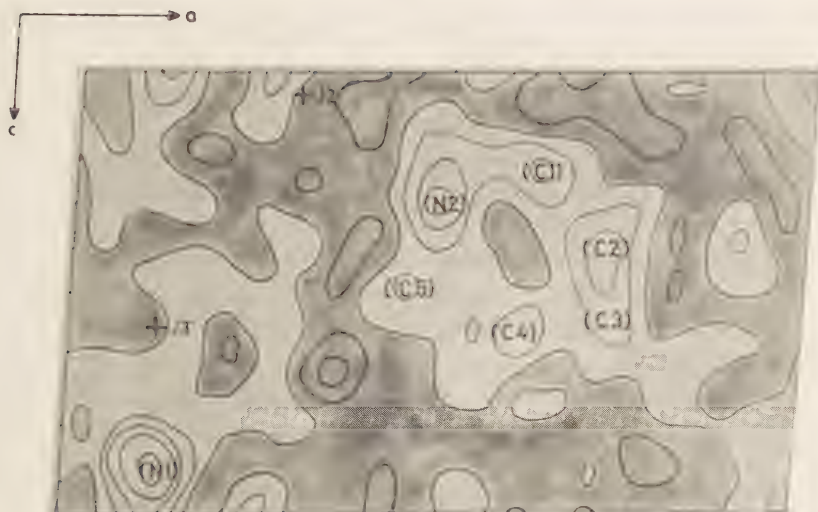


Abb. 10 Differenzfouriersynthese (Schnitt in $y = 10/40$)

Die negativen Bereiche sind grau, die Differenz der Elektronendichtelinien beträgt $1 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Die aus dieser Differenzfouriersynthese ermittelten Atomlagen sind in Klammern gesetzt.

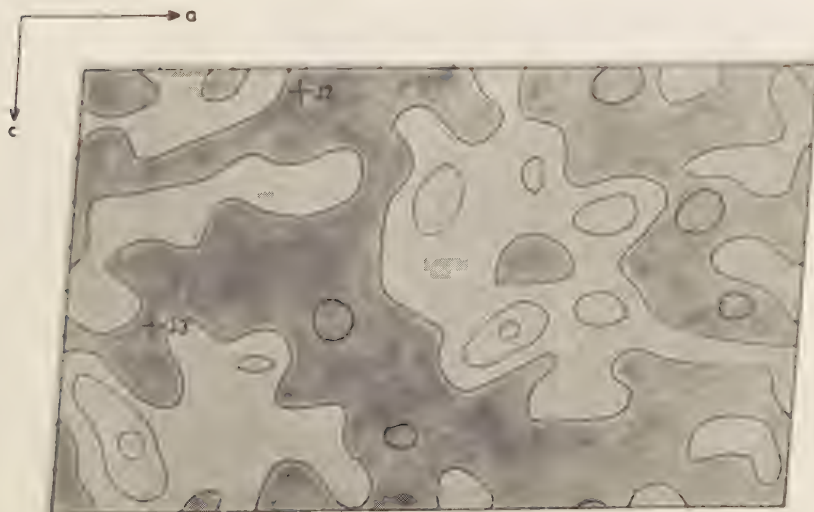


Abb. 11 Differenzfouriersynthese (Schnitt in $y = 7/40$)

Die beiden Stickstoffatome N1 (Stickstoff in der NJ_4 -Tetraederkette) und N2 (Pyridinstickstoff) treten in der Schicht $y = 0,25$ deutlich hervor. Die Kohlenstofflagen des Pyridinringes treten nicht so markant hervor. Sie sind aber gut festzustellen, lediglich C5 erreicht nur eine Peakhöhe, die nicht über der eines zufälligen blinden Peaks liegt. C2 und C3, die in der Schicht $y = 10/40$ ein breites Maximum bei größter Peakhöhe ergeben, sind in den Schichten $y = 7/40$ und $y = 6/40$ klar getrennt bei jedoch kleinerer Peakhöhe. C4 erreicht seine maximale Peakhöhe in $y = 7/40$. Aus diesen Peaklagen lassen sich keine eindeutigen Schlüsse über die genaue Lage des Pyridinringes ziehen. Vielmehr sind vier verschiedene Möglichkeiten zu diskutieren und zu berechnen, wobei der Struktur mit dem kleinsten R-Wert bei einer sinnvollen Atomanordnung die größte Wahrscheinlichkeit zuzusprechen sein sollte.

3.7. Bestimmung der Lage des Pyridinringes und Verfeinerung der Atomparameter

3.7.1. Ebene Lage des Pyridinringes

Als erste Möglichkeit sei die ebene Lage des Pyridinringes in der Schicht $y = 0,25$ zur Diskussion gestellt. Dieses Modell würde dann der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{m}$ zuzuordnen sein. Die Skalafaktoren, die anisotropen Temperaturfaktoren der Jodatome und die isotropen Temperaturfaktoren der Stickstoff- und Kohlenstoffatome wurden der ersten Rechnung des zweiten Datensatzes (Abschnitt 3.5.) entnommen. Der R-Wert dieses Strukturvorschlages beträgt 0,081 und sinkt dann nach mehreren Verfeinerungszyklen, bei denen nacheinander die Skalafaktoren, alle x- und z-Ortsparameter (außer J1 in 0 0 0) und die Temperaturfaktoren freigegeben wurden, auf 0,077. Eine Restdifferenzfouriersynthese zeigt in der Schicht $y = 10/40$ an der Stelle der Kohlenstoffatome C2 und C4 größere negative Bereiche und in der Schicht $y = 6/40$ bzw. $y = 14/40$ unter bzw.

über diesen angenommenen Kohlenstofflagen markante positive Bereiche. Für C5 ist dieser Effekt, wenn auch nicht so ausgeprägt, ebenfalls zu beobachten. Hieraus läßt sich zwanglos schließen, daß der Pyridinring um die Achse N2 - C3 aus der angenommenen ebenen Lage herausgedreht ist. Lediglich die C1-Lage läßt sich einem gedrehten Ring nicht zuordnen.

3.7.2. Geneigte Lage des Pyridinringes

Die in dem vorangegangenen Abschnitt beschriebene Beobachtung führte zu einer Strukturfaktorberechnung mit einem gegenüber der Ebene a-c geneigten Pyridinring. Dieses Strukturmodell läßt sich der Raumgruppe $P2_1$ zuordnen. Mit den möglichen Symmetrieoperationen läßt sich nicht unterscheiden, ob der Ring um die Achse N2 - C3 nach links oder rechts geneigt ist bzw. ob die Kohlenstoffatome C1 und C2 oberhalb, C4 und C5 unterhalb der Ebene oder umgekehrt angeordnet sind. Da beide Möglichkeiten äquivalent sind, ist somit eine Unterscheidung bei einer endgültigen Strukturbetrachtung unnötig. Die Eingabeparameter wurden aus vorangegangenen Rechnungen übernommen, lediglich die y-Parameter der Atome C1, C2, C4 und C5 wurden etwas vergrößert bzw. verkleinert, um einen Phasenbeitrag dieser Atome vorzugeben, da sonst bei Freigabe dieser Parameter aus einer zentrosymmetrischen Raumgruppe ($P2_1/m$) heraus eine unkontrollierte, zufällige Verschiebung über viele Translationsperioden erfolgt. Der endgültige R-Wert sinkt nach mehreren Verfeinerungszyklen, in denen nacheinander die Skalafaktoren, die Ortsparameter und die Temperaturfaktoren freigegeben wurden, auf 0,075. Die Restdifferenzfouriersynthese (Abb. 12) zeigt bis auf einen kleinen positiven Bereich (max. $1,3 \text{ e}/\text{\AA}^3$) auf der Verbindungslinie C2 - C3 und einigen zufälligen blinden Peaks keine Anhaltspunkte für eine grundsätzlich andere Pyridinlage.

3.7.3. Parallelele Lage der beiden Pyridinringe

Durch die Schraubenachse der Raumgruppe $P2_1$ ergibt sich eine gewinkelte Einstellung der beiden Pyridinringe zueinander, woraus eine gegenseitige sterische Behinderung nicht ausgeschlossen werden kann. Die van der Waalsche Sphäre eines aromatischen Ringes reicht in Richtung der Ringnormalen $1,85 \text{ \AA}$ weit ¹⁸⁾ und ist damit nur geringfügig kleiner als der halbe Abstand beider Pyridinringe $1,87 \text{ \AA}$ ($= 1/4 b$), vorausgesetzt, daß sie plan in den Ebenen in $y = 0,25$ und $y = 0,75$ liegen. Eine gewinkelte Einstellung der Pyridinringe zueinander würde eine gegenseitige Durchdringung der van der Waalschen Sphären von ca. $0,1 \text{ \AA}$ (bei der im Abschnitt 3.7.2. berechneten Pyridinlage) bedeuten, was schon Einfluß auf die sterische Anordnung nehmen könnte. Hieraus folgt eine weitere zu diskutierende Anordnung, wobei die beiden Pyridinringe eine geneigte Lage zu den jeweiligen Ebenen in $y = 0,25$ und $y = 0,75$, bei gleichzeitig paralleler Einstellung zueinander, einnehmen.

Dieser Strukturvorschlag ließe sich nur mit der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ beschreiben. Die nur auf Pulveraufnahmen beobachteten Auslöschungen $Ok0$ für $k = 2n + 1$ würden dann einen von Null verschiedenen, sehr kleinen Wert annehmen, der nur von den Kohlenstoffatomen bestimmt wird, die von der von den Jodatomen bestimmten Raumgruppe $P2_1/m$ abweichen. Eine Strukturberechnung mit diesem Modell bei sukzessiver Verfeinerung aller Parameter führte jedoch nur zu einem R-Wert von $0,078$ bei gleichzeitig zum Teil unsinnigen Temperaturfaktoren von z.B. $B = 24 \text{ \AA}^2$. Es sei jedoch hierbei darauf hingewiesen, daß ein möglicher R-Wert von $< 0,075$ nicht unbedingt auf eine wahrscheinlichere Struktur schließen läßt. Wenn die wahre Struktur eine höhere Symmetrie als $P\bar{1}$ besitzt, ist eine Verfeinerung in einer niedriger symmetrischen Raumgruppe wie $P\bar{1}$ oder $P1$ von keiner großen Aussagekraft ¹⁹⁾. Da im vorliegenden Fall jedoch der R-Wert größer als $0,075$ ist, kann das angenommene Strukturmodell verworfen werden.

3.7.4. Variable Pyridinringlage

Schließlich soll noch ein Strukturmodell zur Diskussion gestellt werden, das einer möglichen Vielfalt von Pyridinlagen Rechnung trägt. Die Wahrscheinlichkeit oder Wichtung der einzelnen Atomlagen wird durch einen Faktor bestimmt. Dieser Faktor kann durch die Multiplizität beschrieben werden, wobei die Summe der Multiplizitäten eines bestimmten Atoms, das auf unterschiedlichen Positionen vermutet wird, "eins" ergeben soll. Bei diesem Modell mit der Raumgruppe $P2_1$ soll angenommen werden, daß der Neigungswinkel der Pyridinringe zu dem Ebenen in $y = 0,25$ und $y = 0,75$ um einen Mittelwert schwankt, der grob dem Modell im Abschnitt 3.7.2. entnommen wurde. Eine Strukturfaktorberechnung ergibt einen R-Wert von 0,076, der nach Verfeinerung der Multiplizitäten auf 0,075 absinkt. Die Multiplizitäten, die nach der 'Kleinste-Quadrate-Verfeinerung' errechnet werden, sprechen für eine recht sonderbare Pyridinringlage, was nur durch die unsinnige Annahme eines "gedrillten" Pyridinringes erklärt werden könnte. Der obige Strukturvorschlag ergibt vor der 'Kleinste-Quadrate-Verfeinerung' einen R-Wert, der größer ist als der R-Wert, der durch die im Abschnitt 3.7.2. beschriebene Struktur mit einer geneigten Pyridinlage erzielt wird. Wegen der größeren Flexibilität durch die verschieden gewichteten Atomlagen wäre jedoch ein kleinerer R-Wert zu erwarten gewesen, so daß der oben aufgestellte Strukturvorschlag als weniger wahrscheinlich anzusehen ist.

3.8. Endgültige Atomparameter

Das Modell, das im Abschnitt 3.7.2. aufgestellt worden ist, wird im folgenden als die Struktur angenommen, die die größte Wahrscheinlichkeit besitzt, die Struktur von NJ_3 Pyridin zu beschreiben. Die Koordinaten und die isotropen Temperaturfaktoren der Atome einer asymmetrischen Einheit sind in Tab. 3 dargestellt:

	x	y	z	$B \text{ \AA}^2$	Punktlage
J1	0	0	0	2,8 (1)	2 (a)
J2	0,2956 (5)	0,250	0,0539 (9)	3,2 (1)	2 (a)
J3'	0,1176 (6)	0,250	0,5706 (9)	3,9 (1)	2 (a)
N1	0,121 (5)	0,250	0,894 (10)	4 (2)	2 (a)
N2	0,496 (7)	0,250	0,282 (12)	5 (2)	2 (a)
C1	0,627 (7)	0,274 (26)	0,223 (12)	3 (2)	2 (a)
C2	0,739 (6)	0,301 (10)	0,337 (11)	1 (2)	2 (a)
C3	0,727 (9)	0,250	0,543 (15)	6 (2)	2 (a)
C4	0,603 (7)	0,189 (12)	0,607 (12)	2 (2)	2 (a)
C5	0,490(16)	0,204 (36)	0,463 (28)	10 (5)	2 (a)

Tab. 3 Endgültige Ortsparameter und isotrope Temperaturfaktoren der Struktur NJ_3 -Pyridin in der Raumgruppe $P2_1$, die aus Intensitätsdaten von Weißenbergaufnahmen gewonnen wurden.

Die Zahlen in den Klammern geben die Standardabweichungen an und beziehen sich jeweils auf die letzten Stellen der Zahlenwerte.

Die verfeinerten anisotropen Temperaturkoeffizienten B_{ij} der Jodatome sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
J1	0,0072	0,0126	0,0145	0,0007	0,0016	-0,0010
J2	0,0067	0,0136	0,0220	0	-0,0010	0
J3	0,0101	0,0172	0,0199	0	0,0013	0

Tab. 4 Anisotrope Temperaturkoeffizienten B_{ij} der Jodatome

3.9. Rest-Differenzfouriersynthese

Die Rest-Differenzfouriersynthese ist neben dem R-Wert ein wichtiges Kriterium, um den Grad der Annäherung des Strukturmodells an die tatsächliche Struktur zu ermitteln. Die Lage, Größe und Form der negativen und positiven Bereiche lassen Rückschlüsse auf fehlerhafte Atomlagen und ungenügende Temperaturfaktorkorrektur zu. Ebenso können Abweichungen von den wahren Skala- und Atomformfaktoren sowie unzureichende Absorptions- und Extinktionskorrekturen und natürlich auch Fehler der Intensitätsmessung die Rest-Differenzfouriersynthese ungünstig beeinflussen ²⁰⁾.

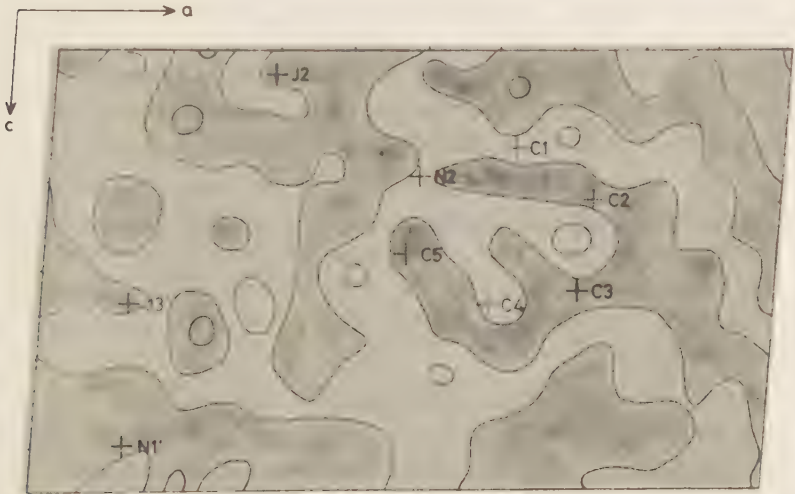


Abb. 12 Rest-Differenzfouriersynthese (Schnitt in $y = 10/40$)
Die negativen Bereiche sind grau, die Differenz der Elektronendichtelinien beträgt $1 \text{ e/\AA}^3$.

Die Rest-Differenzfouriersynthese, dargestellt als Schnitt senkrecht zu $[0 \ 1 \ 0]$ bei $y = 10/40$, zeigt ein normales Bild der üblichen Untergrundschwankungen, wobei auch die größten der vorhandenen Peaks oder "Löcher" in keinen sinnvollen Zusammenhang mit dem Strukturmodell gebracht werden können.

4. Diskussion über die Struktur von $\text{NJ}_3\text{-Pyridin}$

4.1. Strukturbild

Wie aus den vorangegangenen Abschnitten hervorgeht, wird das Strukturgrundgerüst aus Jodatomen aufgebaut. Diese Jodatombgruppierung ist mit der in $\text{NJ}_3\text{-NH}_3$ fast identisch (tetraedrische Anordnung von vier Jodatomen um ein Stickstoffatom). Diese Jodtetraeder sind über Jodatome derart miteinander verbunden, daß unendliche parallele Tetraederketten gebildet werden mit der Eigensymmetrie einer zweizähligen Schraubenachse 2_1 . Das die Tetraeder verknüpfende Jodatom (J1) liegt im Nullpunkt, während J2 , J3 und N1 auf einer Spiegelebene liegen, die die Tetraederkettenachse (= b-Achse) in $1/4$ senkrecht schneidet. Da die Fußpunkte der Tetraederkettenachse in der a-c-Ebene ein Parallelogramm mit dem Winkel $\beta = 94,1^\circ$ begrenzen, ergibt sich für die Elementarzelle des NJ_4 -Tetraedergerüsts die monokline Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{m}$.

An ein Jodatom (J2) ist nun der Pyridinring gebunden. Dieser Pyridinring ist um ca. 15° aus der Spiegelebene herausgedreht, so daß für ihn die Spiegelsymmetrie fortfällt und die Gesamtsymmetrie sich auf P2_1 verringert. Eine schematisierte räumliche Darstellung dieser Struktur ist in Abbildung 13 gegeben.

Um die Abbildung übersichtlicher zu halten, sind zwei Tetraederkettenschichten (entlang der b-c-Ebene) à drei Tetraederketten mit je zwei Tetraederdoppeleinheiten ausgewählt worden mit der vollständigen Anzahl der nur zu diesen Einheiten gehörenden Pyridinringen. Die verschiedenen NJ_4 -Tetraederflächen sind unterschiedlich schraffiert, wobei die Schraffur der weiter zurückliegenden gleichen Flächen dichter wird.

Die Bindungslängen und -winkel lassen sich am einfachsten aus der Projektion, die in Abbildung 14 dargestellt ist, entlang der b-Achse auf die a-c-Ebene ansehen.

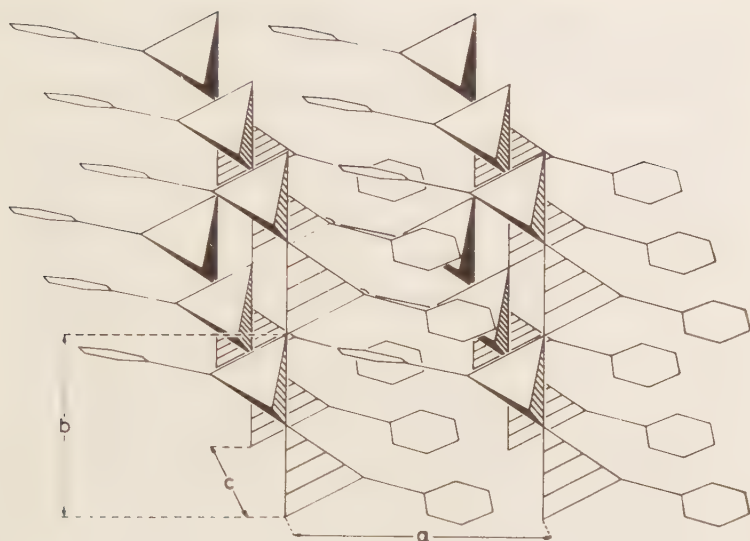


Abb. 13 Räumliche Darstellung von NJ_3 -Pyridin
Der Winkel zwischen der Blickrichtung und der a-Achse beträgt 120° . Die Normale der Fläche a-b wird dabei um $1/2$ verkürzt dargestellt.

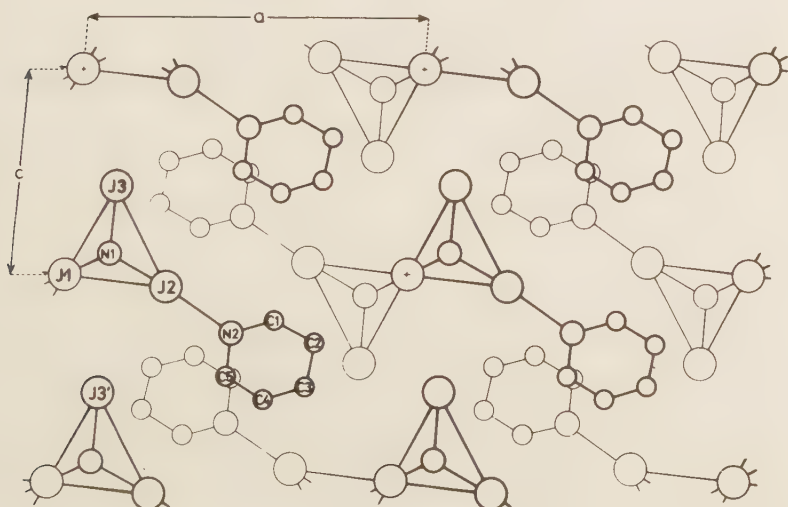


Abb. 14 Kristallstruktur von NJ_3 -Pyridin
Projektion der b-Achse auf die a-c-Ebene

Die Atomabstände und Bindungswinkel sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Abstand	Å	Winkel	Grad
J1-J1"	3,746 (4)	J1-N1-J1"	103 (2)
J1-J2	3,649 (6)	J1-N1-J2	110 (2)
J1-J3	3,626 (6)	J1-N1-J3	108 (2)
J2-J3	3,514 (8)	J2-N1-J3	117 (3)
J3'-J2	3,932 (9)	N1-J1-N1"	180
J1-N1	2,40 (4)	N1-J2-N2	174 (2)
J2-N1	2,06 (6)	N1'-J3'-J2	151
J3-N1	2,07 (7)	J3'-J2-J3	121
J2-N2	2,49 (7)	J2'-J3'-J2	120
N2-C1	1,5 (1)		
C1-C2	1,4 (1)		
C2-C3	1,4 (1)		
C3-C4	1,5 (1)		
C4-C5	1,5 (2)		
C5-N2	1,2 (2)		

Tab. 6 Atomabstände und Bindungswinkel

Die Fehler beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

4.2. Diskussion der Bindungslängen und Bindungswinkel

4.2.1. Bindungsverhältnisse innerhalb des Tetraedergerüsts

Lineare und rechtwinklige Anordnungen von Jodatomen untereinander in Polyhalogeniden oder Interhalogenverbindungen oder mit anderen elektronegativeren Partnern, wie Sauerstoff und Stickstoff, deuten auf Mehrzentrenbindungen hin, bei denen am Jod bevorzugt p-Orbitale beteiligt sind. Kernquadrupol-²¹⁾ und Mössbauerspektroskopie^{22,23,24,25)} zeigen neben der Beteiligung von p-Orbitalen nur gelegentlich geringe s-Anteile und schließen eine Beteiligung von d-Orbitalen am MO-Schema von Jod aus. Darauf stützend wurden MO-Berechnungen von Jod-Addukten durchgeführt. So konnten z.B. E.E.HAVINGA und E.H.WIEBENGA²⁶⁾ mit der LCAO-MO-Methode durch lineare Kombination der äußeren p-Orbitale die Bindungsabstände und -winkel in Polyhalogenkomplexen berechnen. Durch entsprechend modifizierte Ansätze konnten S.G.W.GINN und J.L.WOOD²⁷⁾ mit einer Dreizentren-MO-Berechnung für die N-J-N-Gruppierung und J.R.SABIN²⁸⁾ für das gesamte System [Pyridin-J-Pyridin]⁺ die Ladungsverteilung und die Bindungsabstände und -winkel berechnen. Somit kann bei der Beurteilung der Bindungsverhältnisse analoger Verbindungen, wie auch der NJ₃-Addukte, von dieser Annahme ausgegangen werden, wenngleich ein endgültiger Beweis erst durch entsprechende spektroskopische Untersuchungen an diesen Verbindungen zu erbringen ist.

Für das NJ₃-Pyridin kann im NJ₄-Tetraeder eine sp³-Hybridisierung am Stickstoff angenommen werden. Die Abweichungen von einem regulären Tetraeder ist jedoch schon beträchtlich. Nur zwei Winkel ($\angle J1N1J3 = 108^\circ$ und $\angle J1N1J2 = 110^\circ$) haben angenähert den theoretischen Wert von $109,5^\circ$, während die Winkel $\angle J1N1J1$ mit 103° und $\angle J2N1J3$ mit 117° davon wesentlich abweichen. Dieser Umstand wird durch zwei unterschiedliche Bindungslängenpaare verursacht. Die Bindungslängen N1-J1 und N1-J1' sind mit $2,40 \text{ \AA}$ wesentlich größer als die von N1-J2 und N1-J3 mit $2,06 \text{ \AA}$ bzw. $2,07 \text{ \AA}$. Die jeweiligen Bindungsverhältnisse müssen also von unterschiedlicher Art sein. Die

Bindungslängen N1-J2 und N1-J3 kommen, selbst wenn man die großen Standardabweichungen berücksichtigt, der Summe der kovalenten Atomradien von $2,03 \text{ \AA}$ ²⁹⁾ sehr nahe, so daß hierbei Bindungen 1. Ordnung bzw. Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen vorliegen. Für die Bindung N1-J1 muß eine niedrigere Bindungsordnung angenommen werden, wie sie z.B. durch eine Dreizentren-Vierelektronen-Bindung bei der linearen, symmetrischen N1"-J1-N1-Anordnung erklärt werden kann. Hierbei besetzen jeweils zwei Elektronen bindende Orbitale und zwei Elektronen nichtbindende Orbitale, so daß eine Bindungsordnung von 0.5 resultiert ^{4,8)}. Die Abweichungen vom regulären Tetraeder, die schon beim NJ_3NH_3 beobachtet wurden, haben sich also verstärkt. So ist die N1-J1-Bindungslänge von $2,30 \text{ \AA}$ im NJ_3NH_3 um $0,10 \text{ \AA}$ gestiegen, während die N1-J2- und N1-J3-Abstände sich um jeweils $0,08 \text{ \AA}$ verkürzten.

Von großer Bedeutung für die Stabilität des Kristallgitters ist der Bindungsabstand J2-J3' und der Winkel N1'J3'J2. Die Bindung J2-J3' - oder genauer gesagt die Bindung N1'-J3'-J2 - sorgt wesentlich für den Zusammenhalt der NJ_4 -Tetraederketten untereinander. Im NJ_3NH_3 ist die Gruppierung fast linear ($172,3^\circ$), und der Abstand J2-J3' deutet mit $3,36 \text{ \AA}$ auf eine beträchtliche Bindungsstärke, die wesentlich zur Gitterstabilität beiträgt, hin. Diese Anordnung kann somit wiederum mit einer Dreizentren-Bindung beschrieben werden. Im NJ_3 -Pyridin weicht nun der Winkel N1'J3'J2 mit 151° beträchtlich von einer linearen Anordnung ab. Die Voraussetzung zur Bildung einer Dreizentren-Bindung im obigen Sinne ist also nur unvollkommen erfüllt, was sich auch am auf $3,93 \text{ \AA}$ erhöhten J2-J3'-Abstand zeigt, so daß die Gitterstabilität in c-Richtung wesentlich verringert ist. Diese Abweichung von einer linearen N1'-J3'-J2-Anordnung durch Drehung der NJ_4 -Tetraederkette wird offensichtlich durch den Einbau des sperrigen Pyridinringes unter Beibehaltung einer möglichst linearen N1-J2-N2-Bindung hervorgerufen. In Richtung der c-Achse wird also die Gitterstabilität lediglich durch eine optimale Packung von Jodatomen bestimmt. J3' zeigt dabei auf eine Tetraederfläche der benachbarten Kette, so daß ein fast reguläres Jodtetra-

eder J3'J1"J1J2 entsteht. Ob bei einer Kanten- bzw. "Bindungslänge" von 4,25 bzw. 3,93 Å überhaupt eine merkliche Orbitalüberlappung und damit ein Energiegewinn erzielt wird, läßt sich nur anhand einer MO-Rechnung zeigen.

Die im Abschnitt 2.6. beschriebene Reflexverlängerung durch eine Verdrehung der nadelförmigen Blöcke um die $\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$ -Achse kann somit durch die schwächere Fixierung der Ketten untereinander erklärt werden.

4.2.2. Bindung des Pyridins an das Tetraedergerüst

Wie schon im vorangegangenen Abschnitt angedeutet, weicht der Bindungswinkel N1J2N2 mit 174 ° nicht wesentlich vom Wert einer linearen Anordnung ab. Diese N1-J2-N2-Atomanordnung läßt sich also gemeinsam mit der N1"-J1-N1-Anordnung ohne weiteres in die große Gruppe der linearen Charge-Transfer-Komplexe einordnen, wie sie u.a. HASSEL ausführlich beschrieben hat ³⁰⁾.

Die Lage der Kohlenstoffatome ist mit einem recht großen Fehler behaftet, so daß die Bindungsabstände mit den entsprechenden Fehlerbreiten innerhalb des Ringes klar die Grenzen der Genauigkeit dieser Struktur aufzeigen. Der interessante Abstand J2-N2 ist aber mit 2,49(7) Å hinreichend genau, um eine qualitative Aussage über die Acceptor-Donator-Eigenschaften des Systems NJ₃-Pyridin machen zu können.

Dieser Abstand läßt aber auch Rückschlüsse auf die Möglichkeit der Ringrotation zu. J.R.SABIN ²⁸⁾ fand bei der MO-Berechnung heraus, daß im Komplex [Pyridin-J-Pyridin]⁺ bei einem N-N-Abstand < 5,75 Å die planare Konfiguration energetisch begünstigt ist. Mit steigendem N-N-Abstand fällt die Energieschwelle der Ringrotation (ca. 14 kcal/mol für einen N-N-Abstand von 4,32 Å) rapide ab, um bei einem N-N-Abstand > 5,75 Å Null zu erreichen. Wenn nun der J2-N2-Abstand im NJ₃-Pyridin von 2,49 Å mit dem halben Grenzwertabstand von 2,87 Å verglichen wird, so folgt daraus, daß auch im

NJ_3 -Pyridin die Rotation des Pyridinringes um die J2-N2 -Achse gehemmt ist. Aus sterischen Gründen ist jedoch ein Herausdrehen aus einer Lage optimaler Orbitalüberlappung möglich, da die hierzu zu überwindende Energieschwelle gegenüber dem $[\text{Pyridin-J-Pyridin}]^+$ -Komplex erniedrigt ist.

4.2.3. Vergleich mit ähnlichen Charge-Transfer-Komplexen

Charge-Transfer-Komplexe sind mit den unterschiedlichsten physikalischen Meßmethoden untersucht worden (Dipolmomentuntersuchung, Röntgenstrukturuntersuchung, IR-, Kernquadrupol- und Mössbauerspektroskopie und Untersuchungen im UV- und sichtbaren Gebiet), um Aufschluß über die Art und Stärke der Wechselwirkung zwischen Donator und Acceptor zu erhalten. Die CT-Komplexe müssen jedoch bestimmte Voraussetzungen erfüllen, um in ihren Eigenschaften vergleichbar zu sein. Im vorliegenden Fall sollen nur einige π, σ -Komplexe von Stickstoffbasen an Jod bzw. Jodhalogeniden betrachtet werden.

Die Donatorstärke kann grundsätzlich durch unterschiedliche physikalisch-chemische Meßgrößen ausgedrückt werden, jedoch ist der Zusammenhang untereinander nicht immer eindeutig, so daß nur homologe Donatorengruppen miteinander verglichen werden können, z.B. Alkylamine, Methylpyridine, Diazine usw. So ist z.B. die Abhängigkeit der Basizität von der Ionisierungsenergie durchaus nicht immer linear, da sterische Gründe und Entropieefflüsse wirksam werden können. Die Energie der CT-Bande ($h\nu_{\text{CT}}$) ist hauptsächlich von der Ionisierungsenergie abhängig, so daß auch sie zur Abschätzung der Donatorstärke hinzugezogen werden kann. Je größer $h\nu_{\text{CT}}$ ist, d.h. je größer der Energieunterschied zwischen dem Grundzustand $\text{D} \cdots \text{A}$ und dem angeregten Zustand $\text{D}^+ \cdots \text{A}^-$ ist, umso geringer ist der Anteil des angeregten Zustandes an der gesamten Resonanzstruktur und umso schwächer ist die CT-Bindung³¹⁾.

Die Arbeitsgruppe um GINN und WOOD hat ein umfangreiches IR-Datenmaterial auf dem Gebiet der CT-Komplexe von Pyridin und Homologe mit Halogenen gesammelt und ausgewertet. Anhand der Frequenzverschiebung der Ringabsorptionen konnte folgende

Reihenfolge eines CT-Effektes festgestellt werden:

Py < Py·JCN < Py·J₂ < Py·JBr < Py·JCl < Py·Br₂ < Py·BrCl < Py H⁺ ^{32,33}). Eine entsprechende Abstufung konnte auch bei den γ-Picolin-Halogenkomplexen aufgestellt werden ³⁴). Hierbei trat jedoch im Vergleich zu den analogen Pyridinkomplexen eine etwas größere Frequenzverschiebung auf, was auf eine gesteigerte Ladungsübertragung hinweist, die durch die gegenüber dem Pyridin etwas geringere Ionisierungsenergie von γ-Picolin (9,6 eV statt 9,8 eV) plausibel erklärt werden kann. Parallel zur steigenden Ladungsübertragung verläuft auch die Dissoziation des Komplexes: $2 D \cdots J-X \rightleftharpoons [D-J-D]^+ + JX_2^-$ ³²). Während Pyridin JCN nur in unpolaren Lösungsmitteln löslich ist, ermittelten R.R.ZINGARO und E.E.TOLBERG ³⁵) für Pyridin·J₂ eine ca. 25 %ige und W.B.PERSON et al ³⁶) für Pyridin·JCl eine ca. 50 %ige Dissoziation. Eine Untersuchung mit Hilfe der Mössbauerspektroskopie von JBr-Komplexen mit Pyridin, 2,2'Bipyridin und 4,4'Bipyridin zeigt, daß bei Zunahme des pK_A-Wertes des Donators die Elektronendichte am Acceptor-Jod ebenfalls zunimmt ²³). Leider sind diese speziellen Untersuchungen, obwohl sie in den letzten Jahren erheblich zugenommen haben, noch nicht so umfangreich, um allgemeinverbindliche Vorraussagen über die Stärke der Ladungsübertragung zu machen. Die Ergebnisse der oben angeführten Untersuchungen zeigen aber, wie ähnliche Verbindungen gedeutet werden können.

Um verbindliche Rückschlüsse auf das System NJ₃·Pyridin ziehen zu können, wäre es aufschlußreich, wenn man die genaue Elektronendichteverteilung über das gesamte Stickstoff-Jod-Grundgerüst ermitteln könnte. Bis dahin muß versucht werden, die Bindungsabstände und -winkel durch Vergleich mit denjenigen im NJ₃·NH₃ und in anderen Stickstoff-Halogen-Komplexen zu erklären.

Ein Vergleich mit den N-J-Abständen anderer Pyridin-Halogen-Komplexe zeigt, daß die NJ₃-Grundeinheit in der Acceptorwirkung zwischen JCN und JCl liegt und damit, wie oben ausgeführt, zu den schwächeren Acceptoren zählt.

	N-J (Å)	Ipot.(eV)	p _{Kb}	hν _{CT} (eV)
(CH ₃) ₃ N-JCl	2,3	7,85	4,2	4,65
(CH ₃) ₃ N-J ₂	2,27(7)	7,85	4,2	
Pyridin-JCN	2,57(2)	9,8	8,8	
Pyridin-JCl	2,3	9,8	8,8	5,3
Pyridin-JBr	2,26(4)	9,8	8,8	
Pyridin-J ₂		9,8	8,8	
Pyridin-J ₃ N	2,49(7)	9,8	8,8	5,45
NH ₃ -J ₃ N	2,53(2)	10,2	4,8	
NH ₃ -J ₂		10,2	4,8	

Tab. 7 Gegenüberstellung wichtiger Daten von Halogen-CT-Komplexen 4,30,31)

Die Acceptorwirkung von J₂ bzw. der NJ₃-Grundeinheit dem Addukt gegenüber muß dabei im NJ₃·Pyridin nicht gleich der im NJ₃·NH₃ sein. Wie im Abschnitt 4.2.1. ausführlich dargelegt, sind die Jodkontakte zwischen den einzelnen Tetraederketten wesentlich geschwächt, was sich über das gesamte MO auswirkt. Da der J₂-N₂-Abstand im NJ₃·Pyridin nur wenig kleiner ist als im NJ₃·NH₃ (2,49 Å statt 2,53 Å), obwohl Pyridin ein stärkerer Donator als NH₃ ist - niedrigeres Ionisierungspotential, π-Donator^{28,37)} - muß auf eine Verringerung der Acceptorwirkung von J₂ dem Addukt gegenüber geschlossen werden.

4.3. Erläuterung der Temperaturfaktoren

Bei den in der Tabelle 3 angeführten isotropen Temperaturfaktoren haben nur die der Jodatome eine größere Aussagekraft. Bei ihnen ist die Fehlerbreite noch hinreichend klein, und sie lassen sich einer Modellbetrachtung sinnvoll einordnen. Allenfalls die Temperaturfaktoren der Stickstoffatome können noch mit logischen Temperaturbewegungen erklärt werden.

Das zentrale Jodatom J1 ist in seiner Bewegungsfreiheit am meisten begrenzt, was sich in dem relativ niedrigsten Temperaturfaktor $B = 2,8 \text{ (\AA}^2\text{)}$ niederschlägt. J2 hat mit $3,2 \text{ (\AA}^2\text{)}$ einen größeren Temperaturfaktor als J1. Dies läßt sich zwanglos durch seine niedriger symmetrische Umgebung erklären. Der Temperaturfaktor von J3 ist mit $3,9 \text{ (\AA}^2\text{)}$ wiederum größer, da im Gegensatz zu J2 eine Dämpfung der Temperaturschwingung durch das Adduktmolekül fortfällt. Werden die anisotropen Temperaturkoeffizienten B_{ij} in die Wurzeln der mittleren Schwingungsquadrate umgerechnet, so ergeben sich Werte U_{ij} um $0,20 \text{ \AA}$. Die Fehlerbreiten dieser Temperaturschwingungsamplituden sind jedoch zu groß, um eindeutige Aussagen über die Zusammenhänge zwischen Größe und Richtung der thermischen Schwingung und den Molekülaufbau zu machen.

Das im J_4 -Tetraeder eingeschlossene Stickstoffatom besitzt mit $4 \text{ (\AA}^2\text{)}$ einen seiner unmittelbaren Umgebung entsprechenden Temperaturfaktor. Die Temperaturfaktoren der Atome des Pyridinringes lassen überhaupt keinen Schluß auf die Temperaturbewegung des Ringes zu. Vielmehr werden hierbei Ungenauigkeiten in den Strukturdaten kompensiert, was sich deutlich am Temperaturfaktor von C5 zeigt.

5. Vergleich der angewandten Methoden zur Strukturaufklärung

Bei Betrachtung der gelösten Struktur ist es aufschlußreich, die Ergebnisse der verschiedenen Methoden, die zur Lösung führten, zu vergleichen und sie in Relation zu ihrem jeweilig benötigten Aufwand zu stellen. Als Kriterien der "Güte" sollen, beim Vergleich der Oszillationsmethode mit dem Weißenbergverfahren, neben dem R-Wert die Auflösung, d.h. die Erkennbarkeit von Atomlagen in der Differenzfouriersynthese (Abb. 9 und 10) und die Standardabweichungen der Atomparameter (Tab. 2 und 3) dienen.

In der Differenzfouriersynthese ist mit der Oszillationsmethode außer den beiden Stickstofflagen N1 und N2 der Pyridinring nur andeutungsweise zu sehen, während er mit der Weißbergmethode, trotz der im Abschnitt 3.6. angeführten Vorbehalte, klar hervortritt. Dieser Vorteil läßt sich durch die größere Reflexzahl (304 statt 200) deuten, da durch die größere Fourierreihe störende Abrißeffekte verringert werden. Die Standardabweichungen der Atomparameter sind mit der Weißbergmethode geringer:

	Oszillationsmethode	Weißbergmethode	
J2	x = 0,2958 (8)	x = 0,2956 (5)	Å
	z = 0,0561(14)	z = 0,0539 (9)	Å
	B = 2,6 (3)	B = 3,2 (1)	Å ²
N2	x = 0,486(14)	x = 0,496 (7)	Å
	z = 0,333(24)	z = 0,282(12)	Å
	B = 10 (4)	B = 5 (2)	Å ²

Diese Unterschiede sind jedoch nicht groß, so daß im vorliegenden Fall die Ergebnisse der Oszillationsmethode als Strukturübersicht brauchbar sind. Der hierbei erreichte R- Wert von 11,3 gegenüber 7,5 unterstreicht dies zusätzlich.

Als Aufnahmezeit für die drei Schichten wurden bei der Oszillationsmethode etwa 10 Tage benötigt. Hierbei erwies sich das

zwölfmalige Wechseln des Filmpacks als recht umständlich, zumal die resultierende Informationsdichte pro Film etwas dürftig war. Als Aufnahmezeit für das Weißenbergverfahren wurden für die sechs Schichten etwa 40 Tage benötigt. Die Informationsdichte je Film war dabei viermal größer als bei der Oszillationsmethode. Die minimale Strahlungsbelastung der Kristalle ist bei beiden Methoden etwa gleich. Bei der Oszillationsmethode sollte ein Kristall insgesamt um 180° schwenken, während mit der Weißenbergmethode mindestens zwei Schichten pro Kristall aufgenommen werden sollten.

Der Zeitbedarf zur Auswertung der Filme ist bei der Oszillationsmethode etwa drei- bis viermal größer als beim Weißenbergverfahren. Dies ist auf die umständliche Indizierung und den relativ großen Überlappungsbereich der Filme zurückzuführen, wodurch kristallographisch gleiche Reflexe auf bis zu vier verschiedenen Filmen bis zu achtmal vermessen werden können. Die Genauigkeit dieser Intensitäten wird zwar größer, jedoch wird der prinzipielle Nachteil des ungünstigen Verhältnisses Peak/Untergrund nicht ausgeglichen. Dieser Nachteil kann nur durch wesentlich verkürzte Belichtungszeiten abgeschwächt werden. Kürzere Belichtungszeiten bei gleich großen Reflexintensitäten sind jedoch nur mit größeren Kristallen zu erhalten. Die Nachteile des Weißenbergverfahrens in speziellen Fällen - z.B. bei gestörtem Gitteraufbau linearsomatoider Kristallite - sind schon ausführlich dargelegt worden. Daß bei der vorliegenden Strukturaufklärung nicht alle Fragen endgültig gelöst wurden (keine exakten Kohlenstofflagen und Temperaturkoeffizienten), ist, neben der immer noch zu geringen Reflexdatenzahl, der Intensitätsmeßmethode anzulasten. JEFFERY³⁸⁾ ermittelte für Messungen nichtintegrierter Filme mit dem Flying Spot Microdensitometer einen Fehler von ca. $\pm 4\%$ (visuelle Schätzung ca. $\pm 10\%$, Photometrierung integrierter Filme ca. $\pm 1\%$). Gleichzeitig stellte er fest, daß durch abgestufte Belichtung die Fehler, die durch die multiple-film-technique entstehen, halbiert werden können. Beide Methoden zur Fehlerreduzierung kollidieren jedoch mit der Forderung nach minimaler Strahlungsbelastung.

Beim Vergleich der angewandten Methoden zur Strukturaufklärung muß das Pulververfahren, dessen Auswertung zu dem in der Abbildung 3 dargestellten Strukturvorschlag führte, hinzugezogen werden. Die Voraussagen, die anhand der Pulveraufnahmen gemacht wurden, erwiesen sich als richtig.

6. Strukturuntersuchungen am System CH_3NJ_2 -Pyridin

Parallel zur beschriebenen Strukturuntersuchung des NJ_3 -Pyridin wurde das homologe CH_3NJ_2 -Pyridin auf Strukturähnlichkeiten untersucht.

6.1. Darstellung, Analyse und IR-Spektrum eines Pyridinadduktes

Der von K.KNUTH beschriebene Syntheseweg - Versetzen von CH_3NJ_2 oder $\text{CH}_3\text{NJ}_2 \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2$ mit überschüssigem Pyridin bei tiefen Temperaturen - eignet sich nur für die Darstellung mikrokristallin anfallender Proben. Die Einkristalldarstellungsmethode analog dem NJ_3 -Pyridin - Einleiten von CH_3NH_2 -Gas in eine Lösung von J_2 in Pyridin oder Pyridin-Wasser-Mischung - erwies sich als Fehlschlag. Nun wurde eine Versuchsreihe aufgestellt, bei der eine stark verdünnte, wässrige Lösung von Methylamin, Pyridin und KOH mit JCl versetzt wurde. Die Konzentrationen wurden so lange variiert, bis bei einer definierten Zusammensetzung ein Produkt auftrat, das reproduzierbare Röntgendiffraktogramme, IR-Spektren und Analysen lieferte. Hierzu werden 200 ml H_2O (60 - 80 °C) mit 3 ml ca. 12 m CH_3NH_3 -Lösung, 1 ml Pyridin und 1,2 ml JCl-Lösung versetzt und in ein Eisbad gestellt. Das mikrokristallin anfallende Produkt ist tiefrot, während größere Kristallite, die entstehen, wenn die zugegebene JCl-Menge noch zusätzlich verdünnt wird, schwarzbraun sind. Mit der Verhältnisanalyse wurden folgende Mittelwerte gefunden:



Diese Verbindung, im Folgenden als $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot 1/2 \text{ Pyridin}$ bezeichnet, zeigt ein IR-Spektrum, das sich hauptsächlich

durch zwei zusätzliche Banden vom IR-Spektrum des $\text{CH}_3\text{NJ}_2 \cdot 1$ Pyridin unterscheidet.

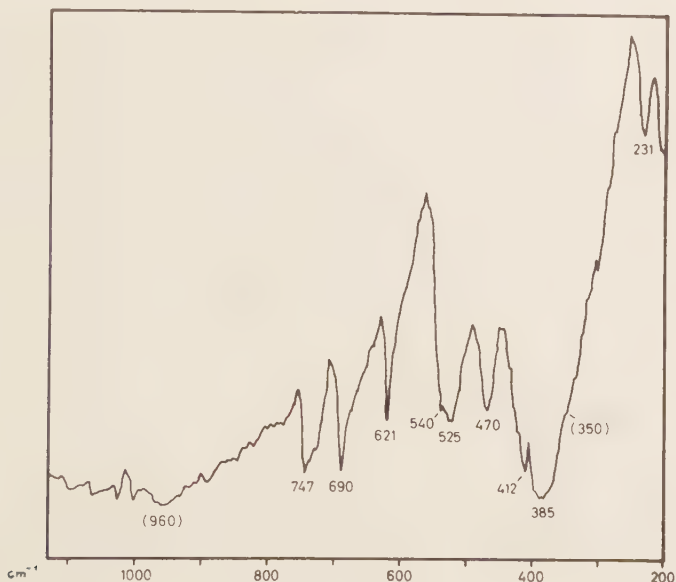


Abb. 15 IR-Spektren von $\text{CH}_3\text{NJ}_2 \cdot 1/2$ Pyridin
CsJ/Nujol, Raumtemperatur, Beckmann IR 12

$\text{CH}_3\text{NJ}_2 \cdot 1/2$ Pyridin	$\text{CH}_3\text{NJ}_2 \cdot 1$ Pyridin	CH_3NJ_2
231	230	234
(350)	(349)	346
385 breit	404	415
470		
525 breit		
540	544	545
(960)	980	970

Tab. 8 Vergleich einiger Absorptionen von $\text{CH}_3\text{NJ}_2 \cdot 1/2$ Pyridin
mit $\text{CH}_3\text{NJ}_2 \cdot 1$ Pyridin und CH_3NJ_2 ⁸⁾

6.2. Röntgenuntersuchung des $\text{CH}_3\text{NJ}_2 \cdot 1/2$ Pyridin

6.2.1. Pulveraufnahmen

Zuerst wurden von der Verbindung Pulverdiffraktogramme angefertigt. Mit der im letzten Abschnitt erwähnten Variation der Darstellungsbedingungen variierten auch die Röntgendiffraktogramme, die anfangs nicht reproduziert werden konnten. Es existieren mit Sicherheit mindestens drei verschiedene feste Phasen des Systems CH_3NH_2 -Pyridin-Jod. Schließlich konnten doch relativ gute (Beugungslinien bis $2\theta = 50^\circ$), reproduzierbare Guinieraufnahmen aufgenommen werden, die anfangs jedoch nicht indiziert werden konnten.

6.2.2. Einkristallaufnahmen

Durch sorgfältige Variation der Darstellungsbedingungen konnten größere Kristallite, die jedoch häufig miteinander verwachsen waren, gezüchtet werden. Diese säulenförmigen Kristallite waren bis zu 0,4 mm lang und ca. 0,02 mm stark. Auf Drehkristallaufnahmen konnte ein d-Wert von $7,5 \text{ \AA}$ in Richtung der Drehachse festgestellt werden, ein Wert also, der mit dem der untersuchten NJ_3 -Addukte übereinstimmt. Bei der Einkristallaufnahme zeigte es sich, daß $\text{CH}_3\text{NJ}_2 \cdot 1/2$ Pyridin gegenüber Röntgenstrahlen noch empfindlicher ist als $\text{NJ}_3 \cdot \text{Pyridin}$ und daß deshalb Röntgen-Einkristalluntersuchungen nur mit einer Tieftemperaturvorrichtung möglich sind. Die Weißenberg-aufnahmen weisen sehr häufig auf eine mehr oder weniger starke Verwachsung von Kristalliten hin, deren Längsachse wieder parallel zur gemeinsamen Drehachse liegt. Die Reflexe sind dabei nicht nur verlängert (dieser Effekt ist beim $\text{NJ}_3 \cdot \text{Pyridin}$ im Abschnitt 2.6. ausführlich beschrieben und erklärt worden), sondern sie treten zusätzlich, um einen unterschiedlich großen Winkel gedreht, erneut auf, so daß Überlagerungen von parallel verschobenen Weißenberg-aufnahmen entstehen. Mit Weißenberg-aufnahmen, die überwiegend von einem einheitlichen

Kristalliten herrühren, kann eine Elementarzelle aufgestellt werden, die sich durch eine nun erfolgreiche Indizierung der Pulveraufnahmen nach P.M. de WOLFF ¹⁰⁾ bestätigen läßt.

2 θ	d	I	h k l
8,82	10,02	m	1 0 0
9,55	9,25	st	-1 0 1, 0 0 1
14,72	6,01	m	1 1 0
15,19	5,82	st	-1 1 1
15,74	5,63	st	-2 0 1
17,07	5,19	m	-1 0 2
19,21	4,62	m	-2 0 2
19,40	4,57	s	0 0 2
19,75	4,49	sst	-2 1 1
19,91	4,46	s	1 1 1
20,82	4,26	ss	-1 1 2
22,82	3,894	s	0 1 2
23,74	3,745	s	0 2 0
24,12	3,687	ss	2 0 1
24,73	3,597	m	-3 0 2
25,04	3,553	s	1 0 2
25,35	3,510	m	1 2 0
25,67	3,467	m	0 2 1
26,29	3,387	ss	-1 0 3
26,98	3,302	m	3 0 0
27,78	3,209	ss	1 1 2
28,54	3,125	s	-2 2 1
28,76	3,102	st	-2 1 3, 1 2 1
29,07	3,069	s	-3 0 3
29,43	3,032	st	-1 2 2
29,89	2,987	m	2 2 0
30,80	2,901	ss	-2 2 2, 0 2 2
31,48	2,839	s	-3 1 3, 0 1 3
31,97	2,797	ss	-4 0 2
32,34	2,766	s	2 0 2
32,89	2,721	s	3 0 1
33,98	2,636	s	-3 2 1
34,23	2,617	s	-4 0 3
34,76	2,579	s	1 2 2
35,72	2,512	s	-3 0 4
36,25	2,476	m	4 0 0, 3 2 0
36,77	2,442	s	-2 1 4, 1 1 3
37,33	2,407	s	0 3 1
37,86	2,374	ss	-3 2 3, -1 1 4
39,49	2,280	s	-2 3 1
40,17	2,243	s	-4 2 2
40,78	2,211	ss	-4 2 1
41,32	2,183	s	0 1 4
41,80	2,159	s	-5 0 1
42,47	2,127	s	-2 2 4, 1 2 3
43,37	2,085	s	-3 2 4
44,22	2,046	s	1 3 2

2 θ	d	I	h k l
45,10	2,009	s	-1 3 3
45,50	1,992	ss	3 3 0
46,90	1,936	ss	-3 3 3
48,60	1,872	s	0 4 0, -5 2 1
49,65	1,835	ss	-1 4 1, 0 4 1

Tab. 8 Röntgendiffraktogramm von $\text{CH}_3\text{NJ}_2 \cdot 1/2$ Pyridin
Guinieraufnahme mit $\text{Cu K}\alpha_1$ -Strahlung

sst = sehr stark

st = stark

m = mittel

s = schwach

ss = sehr schwach

6.2.3. Gitterparameter von $\text{CH}_3\text{NJ}_2 \cdot 1/2$ Pyridin

Die aus dem Indizierungsverfahren gewonnenen Gitterkonstanten einer monoklinen Elementarzelle wurden mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert und ergaben sich zu:

$$\begin{aligned} a &= 11,238 \pm 0,006 \text{ \AA} & \alpha &= 90^\circ \\ b &= 7,496 \pm 0,005 \text{ \AA} & \beta &= 118,1 \pm 0,1^\circ \\ c &= 10,358 \pm 0,007 \text{ \AA} & \gamma &= 90^\circ \\ V &= 769,7 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

Mit der Schwebemethode wurde eine Dichte, die zwischen 2,5 und $2,9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ liegt, ermittelt. Diese Dichte läßt sich rechnerisch bestätigen, wenn vier Formeleinheiten $\text{CH}_3\text{NJ}_2 \cdot 1/2$ Pyridin angenommen werden.

$$d_R = 2,77 \text{ g cm}^{-3}$$

Da der Reflex 0 1 0 auf Pulveraufnahmen nicht gefunden wurde, kann auf eine Auslöschung 0k0 für alle $k = 2n+1$ geschlossen werden. Andere Auslöschungen sind nicht beobachtet worden, so daß die Raumgruppen Nr. 4: P2_1 und Nr. 11: $\text{P2}_1/\text{m}$ möglich sind ¹¹⁾.

6.2.4. Versuch einer Strukturbestimmung

Um einen ersten Überblick über die Struktur von $\text{CH}_3\text{NJ}_2 \cdot 1/2$ Pyridin zu gewinnen, wurde die Äquator-Weißbergaufnahme ausgewertet. Hierzu wurden 37 Reflexintensitäten mit dem Flying Spot Microdensitometer vermessen und 8 Intensitäten visuell geschätzt. Mit diesen 45 Reflexen wurde eine Pattersonprojektion (u 0 w) berechnet.

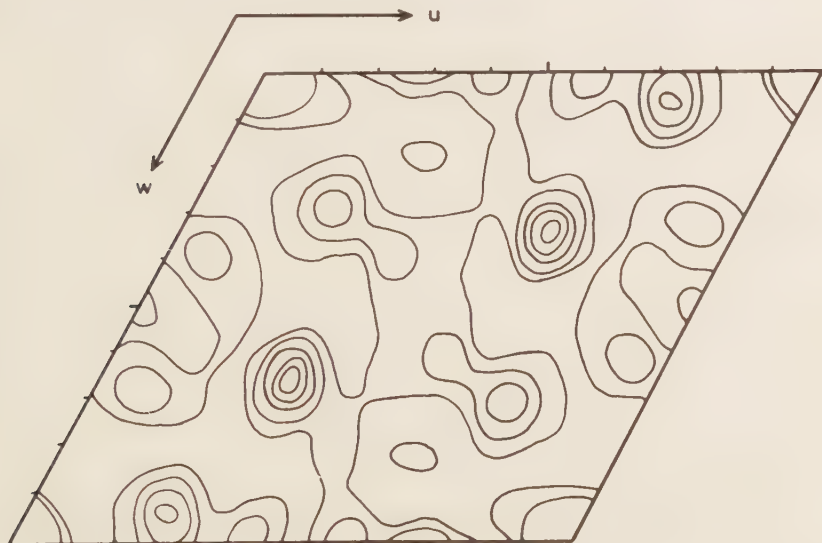


Abb. 16 Pattersonprojektion (u 0 w)

Bei dieser Pattersonprojektion fällt auf, daß zwei große Peaks in einem Abstand von $3,2 \text{ \AA}$ vom Nullpunkt liegen. Dieser Wert ist mit der Projektion der Jod-Jod-Abstände innerhalb der NJ_4 -Tetraeder von $\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3$ und $\text{NJ}_3 \cdot \text{Pyridin}$ identisch. Daraus und aus der Tatsache, daß die Gitterkonstanten b ebenfalls übereinstimmen, wurde gefolgert, daß das CH_3NJ_2 -Grundgerüst aus analogen Tetraederketten parallel zur b-Achse aufgebaut ist. Hierbei ist jedoch ein Jodatome durch eine Methylgruppe ersetzt, so daß als Projektion der Kette (bzw. der

CH_3NJ_2 -Doppeleinheit) statt der Fünfergruppierung (Abb. 8) eine Dreiergruppierung auftritt. Da die Elementarzelle vier CH_3NJ_2 -Einheiten enthält, müssen Projektionen zweier Ketten bzw. zwei Dreiergruppierungen auftreten. Aus der unterschiedlichen Richtung der beiden kürzesten Jod-Jod-Vektoren muß geschlossen werden, daß entweder diese beiden Dreiergruppierungen linear aufgebaut sind und dabei um den Winkel, der durch die beiden Vektoren gegeben ist, zueinander gedreht liegen, oder daß die beiden Dreiergruppierungen zueinander parallel liegen, jedoch in sich gewinkelt sind. Für diese parallele Lage der beiden Gruppierungen spricht der stärkste Peak in der Pattersonprojektion, der eine Überlagerung von mehreren gleichen Jod-Jod-Vektoren darstellt. Dieser mehrfach vorhandene Vektor stellt somit den Abstand der beiden Dreiergruppen dar. Aus diesen Ansätzen kann ein Modell mit folgenden Atomlagen aufgestellt werden:

	x	y	z	Umklage
J1	0,33	0,25	0,67	2 (c)
J2	0,58	0	0,62	1 (a)
J3	0,07	0,5	0,37	1 (b)
J10	0,67	0,25	0,33	2 (c)
J20	0,90	0	0,28	1 (a)
J30	0,40	0,5	0,02	1 (b)

Tab. 9 Vorläufige Jodortsparameter von $\text{CH}_3\text{NJ}_2 \cdot 1/2$ Pyridin

Dieses Modell entspricht der Raumgruppe Nr. 6: Pm ³⁹⁾. Diese Raumgruppe besitzt keine Auslöschungen, jedoch ist die beschriebene Auslöschung $0\ k\ 0$ für $k = 2n+1$ nicht eindeutig genug bestimmbar, so daß Pm nicht ausgeschlossen werden kann.

6.2.5. Vorläufige Struktur von $\text{CH}_3\text{NJ}_2 \cdot 1/2$ Pyridin

In der Abbildung 17 ist dieser Strukturvorschlag dargestellt. Die aus dem Pattersonendiagramm erhaltenen Joddreiergruppierungen sind durchgehend gezeichnet. Die N-CH_3 -Gruppe und die Pyridinringe sind gestrichelt dargestellt, weil ihre Lage nur vermutet werden kann. Die Vermutungen stützen sich auf Vergleiche mit der NJ_3 -Pyridin-Struktur und auf die sterischen Besonderheiten der Jodstruktur von $\text{CH}_3\text{NJ}_2 \cdot 1/2$ Pyridin.

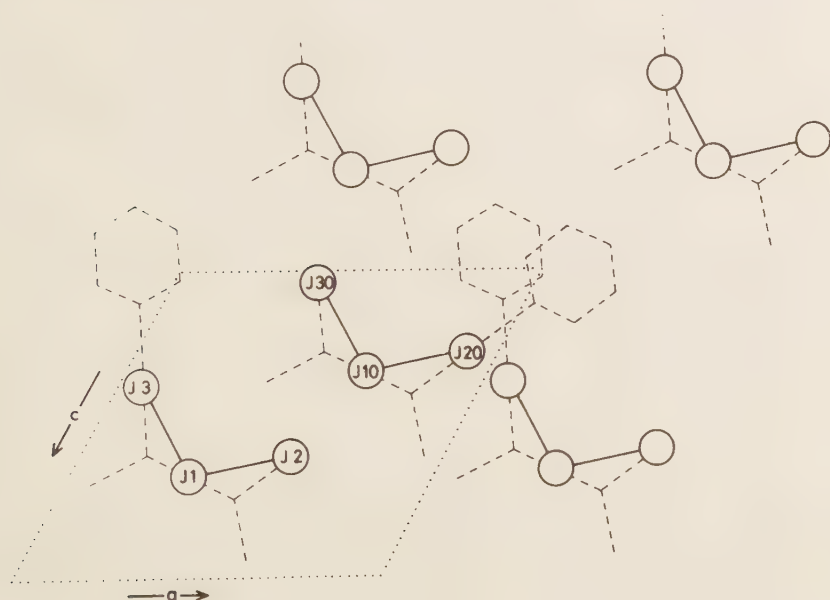


Abb. 17 Projektion des Strukturvorschlages für $\text{CH}_3\text{NJ}_2 \cdot 1/2$ Pyridin

Die mittlere Joddreiergruppierung (J30-J10-J20) ist entlang der längeren Flächendiagonalen ($= [\bar{1} \ 0 \ 1]$ -Achse) um $1/3$ gegenüber J3-J1-J2 verschoben. Hierdurch entsteht eine Lücke,

die durch das Adduktpyridin ausgefüllt werden kann. In dem aufgestellten Strukturvorschlag kann pro Joddreiergruppierung, bzw. pro Tetraederdoppeleinheit (räumlich gesehen), ein Pyridinring gebunden werden. Die bindenden Jodatome (J3 mit $y=0,5$ und J20 mit $y=0$) bestimmen dabei die Lage der Pyridinringe. Die gepunktete Linie beschreibt die Elementarzelle, auf die sich die genannten Ortsparameter beziehen. Zur Strukturfaktorrechnung wurde ein Skalafaktor durch Vergleich mit den F_0 -Werten von NJ_3 -Pyridin grob bestimmt und ein mittlerer Jod-Temperaturfaktor von $B = 3,0 \text{ \AA}^2$ dem gleichen Strukturmodell entnommen. Diese Parameter zusammen mit den in der Tabelle 9 angegebenen Ortsparametern führten zu einem R-Wert von 20,5 %. Nach Freigabe des Skalafaktors und der x- und z-Ortsparameter (außer von J1) sank der R-Wert auf 10,0 %. Die resultierenden Jodlagen zeigen, daß die Tetraederketten um ca. 10° gegeneinander gedreht sind.

	x	y	z	Punktlage	
J1	0,300	0,25	0,650	2 (c)	$B = 3,0 \text{ \AA}^2$
J2	0,558	0	0,638	1 (a)	
J3	0,062	0,5	0,334	1 (b)	
J10	0,648	0,25	0,332	2 (c)	
J20	0,887	0	0,250	1 (a)	
J30	0,385	0,5	0,055	1 (b)	

Tab. 10 Endgültige Jodortsparameter von $\text{CH}_3\text{NJ}_2 \cdot 1/2$ Pyridin, die aus einer Äquator-Weißbergaufnahme erhalten wurden. Der Fehler beträgt für alle x- und z-Werte $\pm 0,001 \text{ \AA}$.

Die nach dem Strukturvorschlag gleichen Bindungen innerhalb der Tetraeder haben auch dieselben Bindungslängen:

$$\begin{array}{lll} \text{J1-J3,} & \text{J10-J20} & = 3,6 \text{ \AA} \\ \text{J1-J2,} & \text{J10-J30} & = 3,5 \text{ \AA} \end{array}$$

Der geschätzte Fehler beträgt ca. $0,05 \text{ \AA}$.

Eine endgültige Aussage über die Leichtatomlagen kann noch nicht getroffen werden.

7. Zusammenfassung

Stickstofftrijodid·Pyridin $\text{NJ}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2_1 . Die Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 10,612 \text{ \AA}$, $b = 7,492 \text{ \AA}$, $c = 6,416 \text{ \AA}$ und $\beta = 94,1^\circ$ enthält zwei Formeleinheiten $\text{NJ}_3 \cdot \text{Pyridin}$. Zur Röntgenstrukturanalyse dieser äußerst instabilen Verbindung konnten Reflexintensitäten nach zwei unterschiedlichen Verfahren erhalten werden. Unter Kühlung (ca. -30°C) konnten mit der Oszillationsmethode 200 Reflexe und mit der Weissenbergmethode 304 Reflexe aufgenommen werden. Beide Datensätze führten über die Schweratommethode zur gleichen Kristallstruktur. Das Strukturmodell wurde für Jod mit anisotropen und für die Leichtatome mit isotropen Temperaturfaktoren bis zu einem R-Wert von 7,5 % verfeinert.

Das Grundgerüst der Struktur, NJ_4 -Tetraederketten parallel zur b -Achse mit der Eigensymmetrie 2_1 , ist analog dem $\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3$ ⁴⁾ aufgebaut. Der an ein nicht tetraederverknüpfendes Jodatombesetztes Pyridinring ist aus der Ebene a - c um ca. 15° herausgedreht. Gegenüber dem $\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3$ sind durch den sperrigen Pyridinring die NJ_4 -Tetraederketten aus der Anordnung mit starken Jod-Jod-Kontakten zwischen den Ketten (entlang der c -Achse) herausgedreht.

Dadurch wird die Gitterstabilität und damit sicher auch die Stabilität der Substanz stark vermindert. Auf Weissenbergaufnahmen können bei Drehung des Kristalls um die b -Achse beträchtliche Reflexverlängerungen beobachtet werden. Dieser Effekt wurde damit gedeutet, daß die nadelförmigen Kristalle von $\text{NJ}_3 \cdot \text{Pyridin}$ aus wiederum nadelförmigen kristallinen Blöcken, die parallel zur b -Achse gegeneinander verdreht sein können, aufgebaut sind.

Die N-J-Bindungslänge zwischen dem Pyridinstickstoff und der NJ_4 -Tetraederkette beträgt $2,49 \text{ \AA}$. Da dieser Abstand trotz größerer Donatorstärke des Pyridinstickstoffs gegenüber dem Ammoniakstickstoff in der gleichen Größenordnung liegt wie die entsprechende N-J-Bindungslänge im $\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3$, kann auf eine

verringerte Acceptorstärke der NJ_4 -Tetraederkette im NJ_3 -Pyridin geschlossen werden.

Bei der Umsetzung von CH_3NH_2 mit JCl und Pyridin wurde eine rote Substanz mit der Zusammensetzung $\text{CH}_3\text{NH}_2 : \text{J} : \text{Pyridin}$ wie 2 : 4 : 1 isoliert. Diese Zusammensetzung und die Ähnlichkeit der IR-Spektren mit IR-Aufnahmen von Substanzen, welche die CH_3NJ_2 -Gruppierung enthalten, sprechen für die Strukturformel $\text{CH}_3\text{NJ}_3 \cdot 1/2 \text{ Pyridin}$. Aus Pulver- und Einkristallaufnahmedaten wurde eine monokline Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 11,238 \text{ \AA}$, $b = 7,496 \text{ \AA}$, $c = 10,358 \text{ \AA}$ und $\beta = 118,1^\circ$ aufgestellt. Die mit 45 Reflexdaten berechnete Pattersonprojektion führte zu einem Strukturmodell mit CH_3NJ_3 -Tetraederketten, die, analog den beschriebenen NJ_3 -Addukten, parallel zur b-Achse liegen. Die jeweils ein Jodatom ersetzenden Methylgruppen liegen in cis-Stellung zueinander (bezogen auf die Projektion der Tetraederketten auf die Ebene a-c). Dieses vorläufige Modell mit der Raumgruppe Pn ergibt einen R-Wert von 10,0 %.

TABELLE DER BEOBSCHTETEN UND BERECHNETEN STRUKTURFAKTOREN
ALS UNBEOBSCHTET EINGESTUFTE REFLEXE SIND DURCH EINEN STERN
HINTER DEM FC-WERT GEKENNZEICHNET

H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC
1	0	0	0	1144*	0	0	5	576	617	-4	0	5	310	392
2	0	0	309	288	1	0	5	366	398	-5	0	5	393	544
3	0	0	933	921	2	0	5	1107	934	-6	0	5	0	196*
4	0	0	420	409	3	0	5	959	769	-7	0	5	545	573
5	0	0	660	642	4	0	5	0	148*	-8	0	5	568	595
6	0	0	493	489	5	0	6	409	492	-1	0	6	470	512
7	0	0	1223	1137	6	0	6	378	471	-2	0	6	473	407
8	0	0	505	599	0	0	6	0	38*	-3	0	6	0	391*
9	0	0	313	336	1	0	6	0	105*	-4	0	6	771	740
10	0	0	626	685	2	0	6	0	349*	-5	0	6	0	503*
11	0	0	0	192*	3	0	6	0	372*	-6	0	6	0	46*
0	0	1	772	775	4	0	6	0	262*	-1	0	7	522	551
1	0	1	0	435*	0	0	7	0	309*	0	1	0	0	0*
2	0	1	785	698	-1	0	1	298	217	1	1	0	0	1345*
3	0	1	2215	2251	-2	0	1	406	446	2	1	0	786	715
4	0	1	1281	1336	-3	0	1	1303	1402	3	1	0	0	217*
5	0	1	0	293*	-4	0	1	1476	1622	4	1	0	861	783
6	0	1	805	758	-5	0	1	760	733	5	1	0	0	289*
7	0	1	337	451	-6	0	1	807	856	6	1	0	1112	1144
8	0	1	297	320	-7	0	1	1092	1026	7	1	0	0	82*
9	0	1	0	180*	-8	0	1	0	15*	8	1	0	0	117*
10	0	1	0	537*	-1	0	2	1860	1944	9	1	0	0	218*
11	0	1	0	216*	-2	0	2	709	664	0	1	1	0	83*
0	0	2	1838	1988	-3	0	2	920	883	1	1	1	0	75*
1	0	2	0	279*	-4	0	2	999	1002	2	1	1	1433	1421
2	0	2	0	49*	-5	0	2	241	254	3	1	1	676	673
3	0	2	895	901	-6	0	2	0	171*	4	1	1	965	1049
4	0	2	0	1*	-7	0	2	911	820	5	1	1	325	332
5	0	2	0	82*	-8	0	2	425	444	6	1	1	0	33*
6	0	2	1172	1092	-9	0	2	0	294*	7	1	1	386	438
7	0	2	1077	978	-10	0	2	592	621	8	1	1	0	264*
8	0	2	0	204*	-11	0	2	362	394	9	1	1	534	543
9	0	2	0	410*	-1	0	3	578	612	0	1	2	1061	1036
0	0	3	896	896	-2	0	3	693	688	1	1	2	1232	1178
1	0	3	225	294	-3	0	3	0	186*	2	1	2	0	226*
2	0	3	1338	1375	-4	0	3	1192	1211	3	1	2	0	170*
3	0	3	1698	1671	-5	0	3	836	711	4	1	2	0	175*
4	0	3	460	510	-6	0	3	701	617	5	1	2	696	713
5	0	3	0	40*	-7	0	3	1079	978	6	1	2	716	677
6	0	3	413	422	-8	0	3	417	541	7	1	2	0	285*
7	0	3	0	139*	-9	0	3	0	112*	8	1	2	0	154*
8	0	3	328	174	-1	0	4	1201	1150	0	1	3	234	289
9	0	3	348	385	-2	0	4	781	731	1	1	3	377	371
0	0	4	610	553	-3	0	4	856	786	2	1	3	795	847
1	0	4	373	347	-4	0	4	1212	1119	3	1	3	356	394
2	0	4	0	268*	-5	0	4	0	243*	4	1	3	998	952
3	0	4	494	530	-6	0	4	0	101*	5	1	3	0	12*
4	0	4	0	158*	-7	0	4	0	262*	6	1	3	0	41*
5	0	4	537	519	-8	0	4	0	298*	7	1	3	0	343*
6	0	4	1181	999	-1	0	5	833	789	8	1	3	0	315*
7	0	4	334	345	-2	0	5	0	23*	9	1	3	318	421
8	0	4	0	64*	-3	0	5	0	177*	0	1	4	1023	1030

H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC
1	1	4	0	213*	6	2	0	672	599	-6	2	2	1234	1155
2	1	4	623	575	7	2	0	0	140*	-7	2	2	0	129*
3	1	4	0	66*	8	2	0	0	226*	-1	2	3	693	738
4	1	4	0	84*	0	2	1	0	965*	-2	2	3	1788	1838
5	1	4	623	576	1	2	1	1252	1341	-3	2	3	1190	1030
6	1	4	0	60*	2	2	1	958	949	-4	2	3	0	53*
7	1	4	353	451	3	2	1	536	541	-5	2	3	0	371*
0	1	5	0	58*	4	2	1	0	98*	-6	2	3	0	348*
1	1	5	0	271*	5	2	1	867	886	-1	2	4	0	18*
2	1	5	0	10*	6	2	1	0	309*	-2	2	4	0	383*
3	1	5	524	506	7	2	1	0	434*	-3	2	4	0	290*
4	1	5	0	323*	8	2	1	951	1005	-4	2	4	0	91*
0	1	6	305	372	0	2	2	0	247*	-5	2	4	502	632
1	1	6	0	237*	1	2	2	1158	1233	-6	2	4	982	880
-1	1	1	1064	1082	2	2	2	1401	1426	-1	2	5	0	118*
-2	1	1	1057	977	3	2	2	568	482	-2	2	5	913	811
-3	1	1	1411	1448	4	2	2	1184	1160	-3	2	5	1016	966
-4	1	1	0	18*	5	2	2	1136	1093	-4	2	5	0	396*
-5	1	1	432	412	6	2	2	0	92*	3	3	0	0	0*
-6	1	1	263	255	7	2	2	0	126*	1	3	0	0	1877*
-7	1	1	417	437	0	2	3	0	472*	2	3	0	439	457
-8	1	1	558	619	1	2	3	900	378	3	3	0	0	148*
-9	1	1	0	138*	2	2	3	0	45*	4	3	0	661	633
-1	1	2	644	715	3	2	3	298	416	5	3	0	0	225*
-2	1	2	506	494	4	2	3	502	539	6	3	0	974	917
-3	1	2	0	85*	5	2	3	982	949	7	3	0	0	80*
-4	1	2	769	893	6	2	3	0	371*	0	3	1	0	97*
-5	1	2	461	431	7	2	3	534	538	1	3	1	0	61*
-6	1	2	692	568	8	2	3	635	721	2	3	1	1078	1031
-7	1	2	535	461	0	2	4	0	544*	3	3	1	571	521
-8	1	2	0	86*	1	2	4	1394	1331	4	3	1	925	819
-1	1	3	721	739	2	2	4	736	722	5	3	1	218	270
-2	1	3	0	158*	3	2	4	379	405	6	3	1	0	63*
-3	1	3	1015	1017	4	2	4	709	674	7	3	1	319	382
-4	1	3	511	522	5	2	4	0	260*	8	3	1	0	209*
-5	1	3	0	70*	0	2	5	0	272*	9	3	1	368	454
-6	1	3	0	278*	1	2	5	0	443*	0	3	2	808	820
-7	1	3	0	52*	2	2	5	0	89*	1	3	2	940	922
-8	1	3	728	618	3	2	5	0	21*	2	3	2	0	183*
-1	1	4	0	183*	4	2	5	835	780	3	3	2	0	106*
-2	1	4	0	183*	0	2	6	0	679*	4	3	2	0	176*
-3	1	4	0	221*	1	2	6	709	722	5	3	2	675	597
-4	1	4	0	211*	-1	2	1	1552	1506	6	3	2	571	562
-5	1	4	844	787	-2	2	1	1897	1983	7	3	2	0	249*
-1	1	5	351	434	-3	2	1	0	273*	0	3	3	0	188*
-2	1	5	559	514	-4	2	1	0	111*	1	3	3	301	294
-3	1	5	0	270*	-5	2	1	618	568	2	3	3	722	691
-4	1	5	329	317	-6	2	1	371	292	3	3	3	329	328
-5	1	5	0	3*	-7	2	1	0	24*	4	3	3	777	765
-1	1	6	304	354	-8	2	1	756	762	5	3	3	0	21*
0	2	0	0	1460*	-9	2	1	715	812	6	3	3	0	23*
1	2	0	0	703*	-1	2	2	0	228*	0	3	4	827	842
2	2	0	1363	1407	-2	2	2	883	889	1	3	4	0	168*
3	2	0	657	689	-3	2	2	588	549	2	3	4	361	468
4	2	0	935	996	-4	2	2	0	369*	3	3	4	0	67*
5	2	0	1876	1767	-5	2	2	1320	1363	4	3	4	0	79*

H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC
5	3	4	406	489	6	4	1	445	521	1	5	0	0	746*
6	3	4	0	51*	7	4	1	0	343*	2	5	0	196	230
7	3	4	315	381	0	4	2	1315	1287	3	5	0	0	81*
0	3	5	0	57*	1	4	2	0	172*	4	5	0	426	436
1	3	5	0	218*	2	4	2	0	27*	5	5	0	0	143*
2	3	5	0	30*	3	4	2	561	607	6	5	0	667	618
3	3	5	414	434	4	4	2	0	24*	1	5	1	0	35*
4	5	5	0	200*	5	4	2	0	42*	2	5	1	696	710
-1	3	1	722	748	6	4	2	710	750	3	5	1	283	344
-2	3	1	771	739	7	4	2	718	685	4	5	1	553	542
-3	3	1	1187	1130	0	4	3	614	632	5	5	1	0	180*
-4	3	1	0	44*	1	4	3	0	223*	6	5	1	0	69*
-5	3	1	262	323	2	4	3	889	908	0	5	2	547	550
-6	3	1	203	214	3	4	3	1228	1156	1	5	2	676	610
-7	3	1	312	361	4	4	3	0	342*	2	5	2	0	138*
-8	3	1	479	520	5	4	3	0	35*	3	5	2	0	51*
-1	3	2	558	546	0	4	4	455	414	4	5	2	0	157*
-2	3	2	377	402	1	4	4	0	213*	5	5	2	500	425
-3	3	2	0	73*	2	4	4	0	214*	6	5	2	380	397
-4	3	2	715	692	3	4	4	0	413*	0	5	3	0	83*
-5	3	2	322	380	4	4	4	0	124*	1	5	3	0	192*
-6	3	2	478	477	5	4	4	0	370*	2	5	3	523	478
-7	3	2	375	377	6	4	4	622	714	3	5	3	0	229*
-8	3	2	0	83*	0	4	5	519	449	4	5	3	560	515
-1	3	3	632	617	1	4	5	0	303*	5	5	3	0	26*
-2	3	3	0	136*	2	4	5	533	681	0	5	4	562	579
-3	3	3	926	842	3	4	5	387	543	1	5	4	0	108*
-4	3	3	373	403	-1	4	1	0	189*	2	5	4	0	322*
-5	3	3	0	76*	-2	4	1	0	254*	-1	5	1	363	449
-6	3	3	0	236*	-3	4	1	931	899	-2	5	1	346	474
-7	3	3	0	36*	-4	4	1	1214	1141	-3	5	1	776	747
-8	3	3	516	516	-5	4	1	543	486	-4	5	1	0	56*
-1	3	4	0	143*	-6	4	1	705	601	-5	5	1	0	212*
-2	3	4	0	157*	-7	4	1	670	735	-1	5	2	444	354
-3	3	4	0	187*	-1	4	2	1355	1264	-2	5	2	219	278
-4	3	4	0	181*	-2	4	2	334	405	-3	5	2	0	59*
-5	3	4	532	650	-3	4	2	831	681	-4	5	2	407	443
-1	3	5	280	356	-4	4	2	757	688	-5	5	2	0	288*
-2	3	5	399	433	-5	4	2	0	135*	-1	5	3	481	443
-3	3	5	0	221*	-6	4	2	0	68*	-2	5	2	0	278*
-4	3	5	254	274	-7	4	2	490	604	-3	5	3	512	595
0	4	0	0	2067*	-1	4	3	390	431	-4	5	3	0	253*
1	4	0	0	798*	-2	4	3	0	356*	-1	5	4	0	93*
2	4	0	0	173*	-3	4	3	0	148*	-2	5	4	0	119*
3	4	0	588	625	-4	4	3	847	864	0	6	0	0	396*
4	4	0	300	279	-5	4	3	400	517	1	6	0	0	265*
5	4	0	390	400	-6	4	3	0	447*	2	6	0	643	660
6	4	0	430	347	-7	4	3	636	722	3	6	0	338	298
7	4	0	873	796	-1	4	4	884	843	4	6	0	502	458
8	4	0	360	376	-2	4	4	326	508	5	6	0	894	841
0	4	1	580	621	-3	4	4	410	562	6	6	0	294	282
1	4	1	0	161*	-4	4	4	670	813	0	6	1	357	346
2	4	1	447	450	-5	4	4	0	226*	1	6	1	742	701
3	4	1	1453	1440	-1	4	5	519	593	2	6	1	457	459
4	4	1	943	895	-2	4	5	0	46*	3	6	1	0	223*
5	4	1	0	187*	0	5	0	0	0*	4	6	1	0	74*

H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC
5	6	1	536	464	7	6	3	0	301*	-6	6	1	0	198*
6	6	1	0	169*	8	6	3	338	390	-1	6	2	0	77*
7	6	1	0	201*	0	6	4	0	288*	-2	6	2	511	500
8	6	1	532	506	1	6	4	747	693	-3	6	2	0	236*
0	6	2	0	93*	2	6	4	321	378	-4	6	2	0	214*
1	6	2	655	620	3	6	4	0	196*	-5	6	2	685	699
2	6	2	690	663	4	6	4	0	370*	-6	6	2	604	584
3	6	2	0	247*	0	6	5	0	184*	-1	6	3	266	380
4	6	2	580	560	1	6	5	0	253*	-2	6	3	863	849
5	6	2	600	534	2	6	5	0	18*	-3	6	3	550	545
0	6	3	264	253	3	6	5	0	58*	-4	6	3	0	68*
1	6	3	406	498	4	6	5	332	403	-1	6	4	0	30*
2	6	3	0	53*	-1	6	1	684	684	-2	6	4	0	256*
3	6	3	0	186*	-2	6	1	833	911	-3	6	4	0	209*
4	6	3	0	319*	-3	6	1	0	173*	-1	6	5	0	82*
5	6	3	493	452	-4	6	1	0	57*	-2	6	5	308	449
6	6	3	0	154*	-5	6	1	0	338*	-3	6	5	312	515

Tab.11 F_o - und F_c -Werte von NJ_3 Pyridin

Die Reflexe 0k0 und 1k0 konnten aus aufnahmetechnischen Gründen nicht ermittelt werden.

TABELLE DER BEOBACHTETEN UND BERECHNETEN STRUKTURFAKTOREN

H K L	10FO	10FC	H K L	10FO	10FC	H K L	10FO	10FC
0 0 1	1089	1418	4 0 1	1800	1997	-3 0 5	1708	1422
0 0 2	1404	1367	5 0 0	1076	899	-3 0 6	1863	1717
0 0 3	2829	2646	5 0 2	1800	1760	-4 0 1	1330	1440
0 0 4	1261	1182	7 0 1	1179	1183	-4 0 2	1645	1623
0 0 5	930	996	-1 0 1	1071	1399	-4 0 3	1201	1221
0 0 6	1062	1007	-1 0 2	1645	1852	-4 0 4	1122	1147
1 0 0	768	944	-1 0 3	767	616	-4 0 5	1302	1191
1 0 1	1435	1718	-2 0 1	1346	1693	-4 0 6	978	961
1 0 2	1578	1546	-2 0 2	1346	1358	-5 0 1	1756	2003
1 0 3	1472	1207	-2 0 3	765	698	-5 0 4	1605	1231
1 0 4	1729	1300	-2 0 4	1187	1385	-5 0 5	827	966
2 0 2	1655	1593	-2 0 5	1712	1349	-6 0 6	1055	1020
3 0 0	1682	1663	-2 0 6	981	1042	-7 0 2	1850	1699
3 0 1	1236	1389	-3 0 2	1482	1504	-7 0 4	1346	1367
4 0 0	1266	1357	-3 0 3	2814	2637	-8 0 1	1177	1205

Tab.12 F_o - und F_c -Werte von CH_3NJ_2 1/2 Pyridin (0.Schicht)

9. Literaturverzeichnis und Verzeichnis der benutzten
Rechenprogramme

- 1) J.JANDER, E.SCHMID, Z.anorg.allg.Chem. 292, 178 (1957)
- 2) J.JANDER, E.SCHMID, Angew.Chem. 71, 31 (1959)
- 3) J.JANDER, E.SCHMID, Z.anorg.allg.Chem. 304, 307 (1960)
- 4) H.HARTL, H.BÄRNINGHAUSEN, J.JANDER,
Z.anorg.allg.Chem. 357, 225 (1968)
- 5) J.JANDER, L.BAYERSDORFER, K.HÖHNE,
Z.anorg.allg.Chem. 357, 215 (1968)
- 6) H.HARTL, D.ULLRICH, Z.Naturforschg. 246, 349 (1969)
- 7) W.RENZ, Dissertation T.H. München (1965)
- 8) K.KNUTH, Dissertation Ruprecht-Karl-Universität
Heidelberg (1971)
- 9) K.KNUTH, Diplomarbeit F.U. Berlin (1968)
- 10) P.M. de WOLFF, Acta Cryst. 10, 590 (1957)
- 11) International Tables for X-Ray Crystallography
Vol.I, 79 u. 93 (Birmingham 1952)
- 12) Tables of Interatomic Distances and Configurations in
Molecules and Ions, Suppl. 1956-1959, London 1965
- 13) V.KOHLSCHÜTTER, Helv.Chem.Act. 22, 277 (1938)
- 14) H.J.MEYER, Z.Kristallogr. 128, 183 (1969)
- 15) J.M.BUERGER, Vector Space, 218 (New York 1959)
- 16) J.M.BUERGER, Vector Space, 202 (New York 1959)
- 17) C.RURAT, Acta Cryst. 15, 427 (1962)
- 18) Handbook of Chemistry and Physics, 48thed. D 108
- 19) O.ERMER, J.D.DUNITZ, Acta Cryst. A 26, 163 (1970)
- 20) F.JELLINEK, Acta Cryst. 11, 677 (1958)
- 21) C.D.CORNWELL, R.S.YAMASAKI, J.Chem.Phys. 27, 1060 (1957)
- 22) M.PASTERNAK, T.SONNIO, J.Chem.Phys. 48, 1997 (1968)
- 23) C.J.WYNTER, J.HILL, W.BLEDSE, J.Chem.Phys. 50, 3872 (1969)
- 24) B.S.EHRLICH, M.KAPLAN, J.Chem.Phys. 54, 612 (1971)
- 25) S.ICHIBA, H.SAKAI, H.NEGITA, Y.MAEDA
J.Chem.Phys. 54, 1627 (1971)
- 26) E.E.HAVINGA, E.H.WIEBENGA, Recueil 78, 724 (1959)
- 27) S.G.W.GINN, J.L.WOOD, Trans.Faraday Soc. 62, 777 (1966)
- 28) J.R.SABIN, J.Mol.Structure, 7, 407 (1971)
- 29) Handbook of Chemistry and Physics, 48thed. F 146
- 30) O.HASSEL, Angew.Chem. 82, 821 (1970)

- 31) G.BRIEGLER, Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe, Springer-Verlag (1961)
- 32) S.G.W.GINN, I.HAQUE, J.L.WOOD, Spectrochim.Acta A 24, 1531 (1968)
- 33) S.G.W.GINN, I.HAQUE, J.L.WOOD, Spectrochim.Acta A 23, 959 (1967)
- 34) S.G.W.GINN, I.HAQUE, J.L.WOOD, Spectrochim.Acta A 23, 2523 (1967)
- 35) R.A.ZINGARO, W.E.TOLBERG, J.Am.Chem.Soc. 81, 1353 (1959)
- 36) W.B.PERSON, R.E.HUMPHREY, W.A.DESKIN, A.I.POPOV, J.Am.Chem.Soc. 80, 2049 (1958)
- 37) R.S.MULLIKEN, J.Am.Chem.Soc. 91, 1237 (1969)
- 38) J.W.JEFFERY, Acta Cryst. A 25, 153 (1969)
- 39) International Tables for X-Ray Crystallography Vol.I, 83 (Birmingham 1952)

Benutzte Programme

Programm zur L·P-Korrektur von Weißbergaufnahmen für die SIEMENS 2002, geschrieben von A. von PLEHWE. Durchführung am HMI Berlin.

Programm zur Strukturfaktorberechnung für die SIEMENS 2002, geschrieben von A. von PLEHWE und H.BÄRNINGHAUSEN. Durchführung am HMI Berlin.

Rechenprogramm ORFLS von W.R.BUSING, K.O.MARTIN und H.A.Levy. Durchführung am DRZ Darmstadt.

Programmsystem X-Ray 63 mit den Programmteilen: BONDLA, DATRDN, FOURR, ORFLS und PARAM. Durchführung am DRZ Darmstadt.

Programm zur Berechnung von 2θ -, $\sin^2\theta$ - und d-Werten, geschrieben von S.ZLOCZYSTI. Durchführung am Rechenzentrum der FU Berlin.

Programm zur Tabellierung der F_o - und F_c -Werte, geschrieben von H.PRITZKOW. Durchführung am Rechenzentrum der FU Berlin.

Lebenslauf

Am 10. Oktober 1942 wurde ich, Detlef Ullrich, als Sohn des Friedrich Ullrich und seiner Ehefrau Eva, geborene Schmidt, in Berlin geboren. Von 1948 bis 1954 besuchte ich die Grundschule und anschließend die Friedrich-Ebert-Schule (1. OWZ) in Berlin-Wilmersdorf. Im Frühjahr 1961 bestand ich das Abitur und begann anschließend im Sommersemester an der Freien Universität Berlin Chemie zu studieren. Nach Bestehen des Vordiploms im Sommersemester 1964 und der Diplomprüfung im Sommersemester 1968, begann ich am Institut für Anorganische Chemie der FU bei Herrn Prof. Dr. J. Jander mit der Diplomarbeit, die ich im gleichen Jahr beendete. Danach begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Hartl die vorliegende Arbeit.

Seit 1.1.1969 bin ich als wissenschaftlicher Assistent am Institut für Anorganische Chemie beschäftigt.

